



Développement d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour l'évaluation de la contamination en pesticides des eaux de bassins versants languedociens

Nathalie Desgranges

► To cite this version:

Nathalie Desgranges. Développement d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour l'évaluation de la contamination en pesticides des eaux de bassins versants languedociens. Chimie analytique. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0041 . tel-01212465

HAL Id: tel-01212465

<https://theses.hal.science/tel-01212465>

Submitted on 6 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Nathalie DESGRANGES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

**DÉVELOPPEMENT D'ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS DE
TYPE POCIS POUR L'ÉVALUATION DE LA
CONTAMINATION EN PESTICIDES DES EAUX DE BASSINS
VERSANTS LANGUEDOCIENS**

Directeurs de recherche : Hélène Budzinski et Patrick Mazellier

Soutenue le : 23 février 2015

Devant la commission d'examen formée de :

M. GUIBAUD, Gilles	Professeur, Université de Limoges	Rapporteur
M. SÁNCHEZ PÉREZ, José Miguel	Directeur de recherche, Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
Mme SOM, Marie-Pierre	Docteur, Eurofins IPL Est, Maxéville	Examineur
M. VOLTZ, Marc	Directeur de recherche, INRA, Montpellier	Examineur
M. MAZZELLA, Nicolas	Ingénieur de recherche, IRSTEA, Cestas	Examineur
Mme BUDZINSKI, Hélène	Directeur de recherche, CNRS, Bordeaux	Co-directeur de thèse
M. MAZELLIER, Patrick	Professeur, Université de Bordeaux	Co-directeur de thèse



THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Nathalie DESGRANGES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

**DÉVELOPPEMENT D'ÉCHANTILLONNEURS PASSIFS DE
TYPE POCIS POUR L'ÉVALUATION DE LA
CONTAMINATION EN PESTICIDES DES EAUX DE BASSINS
VERSANTS LANGUEDOCIENS**

Directeur de recherche : Hélène Budzinski et Patrick Mazellier

Soutenue le : 23 février 2015

Devant la commission d'examen formée de :

M. GUIBAUD, Gilles	Professeur, Université de Limoges	Rapporteur
M. SÁNCHEZ PÉREZ, José Miguel	Directeur de recherche, Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
Mme SOM, Marie-Pierre	Docteur, Eurofins IPL Est, Maxéville	Examineur
M. VOLTZ, Marc	Directeur de recherche, INRA, Montpellier	Examineur
M. MAZZELLA, Nicolas	Ingénieur de recherche, IRSTEA, Cestas	Examineur
Mme BUDZINSKI, Hélène	Directeur de recherche, CNRS, Bordeaux	Co-directeur de thèse
M. MAZELLIER, Patrick	Professeur, Université de Bordeaux	Co-directeur de thèse

À mes parents,

À Bastien,

Résumé

Malgré une sensible baisse des ventes depuis quelques années, la France reste le premier utilisateur européen de phytosanitaires. Ceci n'est pas sans conséquences sur l'environnement et les organismes non visés par ces produits. De nombreuses études ont permis d'une part de mieux comprendre les phénomènes de transfert des pesticides dans les compartiments eau-air-sols et d'autre part de mettre en évidence leur contamination. Les données concernant l'eau sont plus nombreuses du fait de son statut de réceptacle ultime des pollutions et des normes établies par les textes réglementaires.

La Directive Cadre européenne sur l'Eau (DCE) adoptée en 2000 vise à atteindre le bon état chimique et écologique des eaux d'ici 2015 avec une obligation de résultats. Le bon état chimique dépend du respect des normes de qualité environnementales (NQE) établies notamment pour 24 pesticides. En 2012, 5% des points de mesure en cours d'eau et 19% des points de mesure en eaux souterraines ne respectent pas ces NQE.

Le Languedoc Roussillon est depuis de nombreuses années la première région viticole de France et souffre d'une pression phytosanitaire importante. En 2014, un rapport de l'Agence Régionale de Santé (ARS) fait même état de l'utilisation encore récente de pesticides interdits (simazine, terbuthylazine...) depuis le début des années 2000. L'ARS a de plus affirmé que la plupart des cas de non-conformité avérés pouvaient être rattachés à la présence d'activité agricole dans le bassin versant du captage.

Remédier à ces contaminations passe par le suivi de la qualité des eaux et la caractérisation de la pollution. Les outils actuels s'avèrent ne pas être toujours représentatifs de cette pollution ; de nouveaux outils sont donc mis au point. L'étude présentée ici porte sur l'utilisation de l'échantillonnage passif de type POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour le suivi de la contamination en pesticides de trois bassins versants languedociens : Paulhan, Puissalicon, Roujan.

Dans un premier temps, l'étude des limites possibles du dispositif POCIS a été faite pour évaluer son applicabilité dans les conditions d'exposition imposées par le terrain. Le comportement des molécules au sein de l'outil a été étudié pour une meilleure compréhension des phénomènes de diffusion qui s'y produisent. Ces études ont mené à la mise en place de calibrations en laboratoire en conditions contrôlées. Les pesticides ont été analysés dans la phase et les membranes des POCIS ainsi que dans les eaux d'aquariums *via* des méthodes

analytiques optimisées de chromatographie en phase liquide et en phase gazeuse couplées à la spectrométrie de masse en tandem. Ces calibrations ont montré l'accumulation des azoles dans les POCIS avec un temps de latence correspondant à une accumulation de ceux-ci dans les membranes. Ceci montre une accumulation sous contrôle membranaire de ces composés. Les temps de latence observés augmentent avec l'hydrophobicité des molécules étudiées. Le type de solvant d'enrobage utilisé et la position du POCIS n'impactent pas significativement l'accumulation des composés. Par contre, il y a un impact réel des conditions hydrodynamiques sur le POCIS. Or, sur les sites languedociens, le POCIS est soumis à des changements hydrodynamiques soudains (crue, assèchement) dus au climat méditerranéen. L'impact de l'assèchement sur le POCIS a été étudié et aucune influence significative de ce paramètre n'a été constatée sur l'accumulation. Plusieurs composés de référence et de performance (PRC) potentiels ont été identifiés (aténolol, caféine C13, cyromazine, DIA D5, salbutamol, salbutamol D3, sotalol, sotalol D7) et permettent d'obtenir des résultats semi-quantitatifs fiables avec un choix de couple molécule/PRC adapté.

La mise en place des dispositifs POCIS sur les trois sites d'études a mis en évidence la prédominance de pesticides utilisés en viticulture et a montré tout l'intérêt de l'outil d'un point de vue qualitatif. La comparaison de l'outil avec l'échantillonnage automatisé montre des disparités entre concentration réelle et concentration estimée *via* le POCIS. Ce dernier reste à améliorer d'un point de vue quantitatif pour obtenir un échantillonneur fiable et robuste pour ce type de milieu d'exposition.

Mots-clés : Pesticides, POCIS, extraction en phase solide, échantillonnage passif, LC-MS/MS, SBSE, GC-MS/MS, bassins versants.

Abstract

PASSIVE SAMPLERS DEVELOPMENT (POCIS) TO ESTIMATE PESTICIDES CONTAMINATION OF CATCHMENT BASINS IN LANGUEDOC ROUSSILLON

Despite a noticeable sales decrease since few years, France remains the first european user of phytosanitary products. This is not without consequences on the environment and the untargeted organisms. Several studies allowed on one hand to better understand phenomena of pesticides transfer in water-air and soils compartments and on the other hand to highlight their contamination. Data concerning the water are more numerous cause of its status of ultimate receptacle of pollution and standards established by regulatory texts.

The european Water Framework Directive (WFD) adopted in 2000 aims to achieve good chemical and ecological status of water bodies by 2015 with an obligation of results. The good chemical status depends on respect for the Environmental Quality Standards (EQS) established, for instance, for 24 pesticides. In 2012, 5% of river measurement points and 19% of groundwater measurement points do not respect these EQS.

For many years, Languedoc Roussillon is the first wine-producing region of France and suffers from a significant pesticide pressure. In 2014, a report from the Regional Health Agency (RHA) has mentioned a relatively recent use of banned pesticides since the early 2000's like simazin and terbutylazin. Moreover, RHA stated that most of recognized cases of non-compliance could be linked to the presence of agricultural activity in the catchment basin.

To remedy those contaminations it's necessary to monitor water quality and to characterize pollution. Curent tools are not always proved to be representative of this pollution so, new ones are developed. The present study is about the use of POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) to monitor pesticide contamination of three catchment basins in Languedoc Roussillon : Paulhan, Puissalicon, Roujan.

First, the study of possible limits of the POCIS device was done to estimate its applicability in the set conditions of exposure in the field. The behaviour of molecules within the tool was studied for a better understanding of diffusion phenomena which occur inside. Those studies led to the implementation of calibrations in laboratory under controlled conditions. Pesticides

were analyzed inside the sorbent and membranes of POCIS plus in aquarium waters *via* analytical optimized methods of liquid and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. Those calibrations showed the accumulation with a lag phase of azoles in the POCIS sorbent corresponding to their accumulation in the membranes. It shows an accumulation under membrane control of these compounds. Lag phase increase with the hydrophobicity of studied molecules. The type of coating solvent used and POCIS position do not impact significantly on the accumulation of compounds. However, there is a significant impact of hydrodynamic conditions on the POCIS. But, on the Languedoc Roussillon sites, the POCIS is subject to sudden changes of hydrodynamism like flood or drying due to the Mediterranean climate. The impact of drying on POCIS was studied and no significant influence of this parameter was noticed on accumulation. Several potential Performance and Reference Compounds (PRC) were identified (atenolol, caffeine C13, cyromazin, DIA D5, salbutamol, salbutamol D3, sotalol, sotalol D7) and allow to obtain reliable semiquantitative results with an adapted choice of molecule/PRC couple.

The establishment of POCIS devices on the three study sites showed the predominance of pesticides used in viticulture and showed all the interest of the tool on a qualitative point of view. The comparison of the tool with the automated sampling shows disparities between real concentration and concentration estimated with the POCIS. However, it remains to improve the tool on a quantitative way to obtain a reliable and robust sampler for this type of exposure medium.

Keywords : Pesticides, POCIS, solid phase extraction, passive sampling, LC-MS/MS, SBSE, GC-MS/MS, catchment basins.

Remerciements

Le parcours fut parfois difficile mais au bout du compte il m'a permis de m'affirmer et de m'enrichir — en tant que scientifique bien sûr, mais aussi en tant qu'être humain — et si j'arrive aujourd'hui au bout de cette aventure, je n'oublie pas ceux qui m'ont vue évoluer ces dernières années. Aujourd'hui, je tourne une page pour en écrire une nouvelle et je souhaite exprimer toute ma gratitude aux personnes qui ont participé de près ou de loin à ~~mon~~...notre aventure !

Je remercie M. Sánchez Pérez, directeur de recherche à Ecolab (UMR 5245 CNRS – Université Paul Sabatier, Institut National Polytechnique de Toulouse) et M. Guibaud, professeur à l'université de Limoges, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de mes travaux de thèse. Vos conseils et votre esprit critique ont permis de faire mûrir ce travail pour arriver aujourd'hui à un manuscrit qui, je l'espère, sera utile à mes pairs. Je souhaite également remercier M. Mazzella, ingénieur de recherche à IRSTEA (Bordeaux) ; M. Voltz, directeur de recherche à l'INRA (Montpellier) et Mme Som, chef de service recherche et développement à Eurofins IPL Est (Maxéville) d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Merci pour vos conseils concernant mon manuscrit et de votre intérêt pour mes travaux.

Ces travaux n'auraient pas pu aboutir sans ton implication, Hélène. Je t'exprime ici ma reconnaissance de m'avoir permis de continuer et finir cette thèse dans de bonnes conditions de travail au sein de la grande famille du LPTC. Patrick, merci d'avoir co-dirigé ma thèse. Même si l'aspect photo dégradation n'a pas pu être abordé, j'ai trouvé nos échanges à ce sujet très intéressants.

Je remercie les personnes d'Eurofins IPL qui ont croisé ma route et qui ont contribué à ce que mon histoire se finisse bien : je pense à toi Marie-Pierre mais aussi à M. Brière et M. Hernandez. Un remerciement particulier me vient pour Alain Roux, l'initiateur de cette thèse. Si tu n'as malheureusement pas pu encadrer ces travaux jusqu'à leur aboutissement ; ton enthousiasme malgré des temps difficiles et la manière dont tu t'es démené pour moi sont restés un moteur pour toujours aller de l'avant.

Merci au personnel du LISAH pour m'avoir aidée sur le projet Phyt'eau. Merci notamment à François Garnier et Olivier Huttel pour leur aide sur le terrain. Merci également au personnel d'Envilys, je pense notamment à Laurent Bouchet, Alexandre Durand, Laurent Crotet et Xavier Louchart. Merci également aux ex « IPL » Corinne, Stella, Béa, Nico, Yannick, Steph, Caroll, Florent et Benjamin.

Je remercie l'ANRT pour avoir financé cette thèse CIFRE. Je remercie la région Languedoc-Roussillon, transferts LR, Oséo, les divers experts, les communes de Paulhan, Roujan et Puissalicon, les agriculteurs, pour le soutien financier, les conseils et l'intérêt montré pour cette étude.

Dans un registre plus personnel, j'aimerais montrer toute mon affection et ma gratitude à ceux qui m'ont entourée jour après jour.

Tout d'abord, une mention spéciale au trio de choc qui m'a très bien accueillie à mon arrivée au LPTC : Caro, Baptiste et Thomas ! Caro, merci pour ton accueil et tes divers conseils tant au niveau professionnel que personnel. Je n'ai pas compté le nombre de fois que l'on a pu discuter autour d'un thé mais j'espère que ces moments continueront fort longtemps. Bobby, merci pour ta fausse humeur grognon (c'est assez marrant en fait). Je n'oublierai pas ta passion pour les M&M's ! Bobby bis, merci pour ton humour aussi bon que le mien ahah. J'espère qu'au cours de nos vies, nous irons toujours plus loin, plus fort, plus vite, jusqu'au bout de l'extrême limite !

Une grosse pensée également à mes compagnons thésards, ex thésards et post-doc pour leur présence au quotidien (Coco, Vincent, Crustin, Gaby, Max, Caro GP, Laura, Mathilde, Jérémie, Thanh, Hoi, Yann, Perrine, Hugues, Rami). Coralie, merci pour ta gentillesse et ton écoute. Merci pour nos moments de rire ! Tu as su dompter le tigre qui est en moi !! Vincent, merci pour ta bonne humeur. Le sud m'a paru moins loin grâce à toi ! Vous avez été tous deux des colloqs de bureau géniaux ☺ Gaby, merci pour nos délires dans notre chef-lieu, j'ai nommé la 212 !! C'était très agréable de travailler à tes côtés et de discuter avec toi de tout et de rien. Une pensée particulière à toi Max ! J'ai trouvé en toi un ami sincère avec qui j'ai aimé discuter sciences (oui, oui, promis même ton P9 m'a intéressé ☺) et de choses plus personnelles. J'ai particulièrement apprécié nos délires si particuliers qui continueront encore longtemps !!

Il y a tant d'autres personnes que j'aimerais remercier plus longuement mais un mémoire de thèse n'est pas un livre d'or ! Alors pardon de ne pas m'étaler plus sur la joie que j'ai eu de vous connaître, je pense notamment à Mohamed, Sabrina, Patrick Po., Manu, les pros de la LC et de la GC Patrick et Karyn, Sylvie... J'en oublie peut-être alors excusez-moi !

Merci à mes plus chers amis de m'avoir fait garder un pied dans la vie « normale » ces dernières années et ce malgré la distance entre nous.

Merci à ma famille, pour ses encouragements depuis notre belle cité phocéenne. Je n'en serais pas là aujourd'hui sans vous. Merci également à ma « jolie » famille pour les moments passés ensemble et pour les encouragements !

Enfin, je tiens à remercier celui qui a su me donner tout son amour et sa force. Merci de tes encouragements dans mes périodes de doute ; merci d'avoir supporté la distance qui nous séparait et les allers - retours que ça a engendré. Bastien, merci tout simplement d'avoir été là et d'avoir pris soin de moi.

« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries. »

Marcel Proust

Grâce à vous, le bouquet final fût bien fleuri ☺

Nathalie

Sommaire

Sommaire

Résumé.....	7
Abstract	9
Remerciements	13
Sommaire	17
Liste des figures	24
Liste des tableaux	27
Liste des abréviations et acronymes	29
Introduction générale.....	33
Introduction générale.....	35
Chapitre 1 : Bibliographie	39
Partie 1 : Les pesticides : propriétés, transferts, impacts et réglementation.....	41
1.1. Les pesticides : généralités, historique	41
1.2. Les familles de pesticides les plus répandues	44
1.2.1. Les organochlorés	44
1.2.2. Les organophosphorés	45
1.2.3. Les carbamates	45
1.2.4. Les pyréthrinoïdes	45
1.2.5. Les triazines	46
1.3. Les usages dans le monde, en Europe et en France.....	46
1.4. Phénomènes de contamination et impacts.....	52
1.4.1. Devenir des pesticides dans l'environnement	52
1.4.2. Paramètres gouvernant le devenir des pesticides	56
1.4.3. Impacts sur les êtres vivants	61
1.5. Etat de la contamination des masses d'eau en France.....	63
1.5.1. Etat de la contamination des cours d'eau	63
1.5.2. Etat de la contamination des plans d'eau.....	67
1.5.3. Etat de la contamination des eaux souterraines	67
1.6. Aspects réglementaires.....	70
1.6.1. Réglementation européenne	70
1.6.1.1. Le règlement (CE) n°1107/2009	70
1.6.1.2. La directive n°98/83/CEE du 3 novembre 1998	71
1.6.1.3. La directive cadre européenne n°2000/60/CE du 23 octobre 2000	72

1.6.1.4. Autres directives européennes	75
1.6.2. Réglementation française	75
Partie 2 : Les techniques d'échantillonnage	78
2.1. L'échantillonnage actif.....	78
2.2. L'échantillonnage passif	80
2.2.1. Les différents types d'échantillonneurs passifs	83
2.2.1.1. Le DGT	86
2.2.1.2. Le SPMD	87
2.2.2. Le POCIS.....	88
2.2.2.1. Conception du POCIS	88
2.2.2.2. Théorie et modèle.....	89
2.2.2.3. Calibration du dispositif.....	92
2.2.2.4. Applications du POCIS	96
2.2.2.5. Effets des paramètres environnementaux sur l'accumulation dans les POCIS	98
a) Effets des conditions hydrodynamiques	99
b) Effets du biofouling	100
c) Effets de la température	102
d) Effets du pH	103
e) Effets de la salinité.....	103
f) Effets de la matière organique	104
2.2.2.6. Composé de référence et de performance (PRC).....	104
Synthèse	107
Objectifs de thèse	111
Chapitre 2 : Matériels et Méthodes	117
Partie 1 : Projet, sites d'étude, préparation et extraction des échantillons	119
1.1. Le projet Phyt'eau BV Mod	119
1.1.1. Contexte et but du projet	119
1.1.2. Les sites d'études.....	122
1.1.2.1. Le site de Roujan	123
1.1.2.2. Le site de Puissalicon.....	126
1.1.2.3. Le site de Paulhan	127
1.1.2.4. Plans d'échantillonnage	128
a) Echantillonnage automatisé	128

b) Echantillonnage passif	130
1.1.3. Choix des molécules d'intérêt	132
1.2. Préparation et extraction des échantillons	141
1.2.1 Préparation et extraction des POCIS	141
1.2.1.1. Préparation des POCIS	141
1.2.1.2. Extraction des POCIS	141
1.2.1.3. Extraction des membranes POCIS	142
1.2.2 Préparation et extraction des échantillons d'eau	143
1.2.2.1. Extraction en phase solide.....	143
1.2.2.2. Extraction sur phase solide de barreau d'agitation (SBSE : Stir Bar Sorptive Extraction).....	144
Partie 2 : Analyse des échantillons.....	144
2.1. Principe de l'étalonnage interne	144
2.2. Analyse par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS).....	146
2.2.1. Principe	146
2.2.2. Contrôle/qualité pour les différents types d'extraction	150
2.2.2.1. Contrôle/qualité pour l'extraction des eaux	152
2.2.2.2. Contrôle qualité pour l'extraction des POCIS	157
2.3. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS/MS).....	160
Chapitre 3 : Développements des échantillonneurs passifs de type POCIS.....	165
Partie 1 : Calibration des POCIS en laboratoire.....	167
1.1. Principe de l'étalonnage des POCIS	167
1.2. Calibration CALIPEST	168
1.2.1. Cinétique d'accumulation des composés dans les POCIS.....	169
1.2.2. Comportements des analytes dans les membranes	187
1.2.3. Proposition de PRC et étude de leur comportement dans les POCIS.....	193
1.2.3.1. Détermination des constantes de désorption des composés.....	194
1.2.3.2. Détermination du comportement des PRC dans les membranes	202
1.2.4. Conclusion sur la calibration CALIPEST	205
1.3. Calibration CALSECHE	207
1.3.1. Cinétique d'accumulation des composés dans les POCIS.....	208
1.3.2. Comportement des analytes dans les membranes.....	216

1.3.3. Etude des PRC et de leur comportement dans les POCIS	221
1.3.3.1 Détermination des constantes de désorption des composés.....	222
1.3.3.2 Comportement des PRC dans les membranes.....	227
1.3.4. Conclusion sur la calibration CALSECHE	229
Partie 2 : Comparaison des R_s avec la littérature	230
Synthèse	234
Chapitre 4 : Suivi de la contamination en pesticides des eaux des bassins versants languedociens	
Publication : “Estimating pesticide contamination in Mediterranean vineyards by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in intermittent stream”	237
1. Introduction	239
2. Materials and methods	241
2.1. Reagents and standards	241
2.2. Sampling sites	241
2.3. Water extraction and analysis.....	242
2.4. POCIS preparation, extraction and analysis.....	243
2.5. Theory and modeling of POCIS device	244
2.6. Laboratory experiment	244
3. Results and discussion.....	245
3.1. Calibration in laboratory	245
3.1.1. Determination of sampling rates	245
3.1.2. Influence of drying on accumulation	247
3.2. Field exposure under mediterranean conditions.....	250
3.2.1. Comparison between active and passive sampling in case of constant flow	250
3.2.2. Comparison between active and passive sampling in case of intermittent flow	253
3.2.3. Pesticide contamination in the catchments	262
Compléments de résultats et discussion	277
1.1. Résultats d’analyse des prélèvements des échantillonneurs automatiques	277
1.2. Interprétation des résultats obtenus pour le suivi par échantillonnage passif	281
Conclusion et perspectives	287
Conclusion et perspectives	289
Références bibliographiques	295

Références bibliographiques	297
Annexes	315
Annexe I : Critères physico-chimiques de caractérisation du comportement d'un pesticide dans l'environnement	317
Annexe II : La phase Oasis HLB	321
Annexe III : Le mélange triphasique « configuration pesticides »	325
Annexe IV : Concentrations en pesticides (en µg/g de phase) dans les POCIS exposés entre septembre et décembre 2011	331
Annexe V : Paramètres chromatographiques des analyses en LC-MS/MS des molécules ciblées.....	333
Annexe VI : Schéma de fonctionnement de la chaîne HPLC couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC-ESI-MS/MS)	335
Annexe VII : Paramètres chromatographiques des analyses en GC-MS/MS des molécules ciblées.....	337
Annexe VIII : Calibration en laboratoire CALIPEST.....	339
Annexe IX : Calibration en laboratoire CALSECHE	340
Annexe X : Profils d'accumulation des composés CALIPEST	343
Annexe XI : Profils d'accumulation des composés CALSECHE.....	355
Annexe XII : Exemple de fiche molécule	361

Liste des figures

Figure 1 : Répartition des usages des produits chimiques en 1999 en France (Union des Industries Chimiques, 1999)	43
Figure 2 : Evolution de l'utilisation des différentes familles d'insecticides, de fongicides et d'herbicides (Union des Industries de la Protection des Plantes, 2003)	43
Figure 3 : Evolution du chiffre d'affaires des ventes de phytopharmaceutiques en millions de dollars (US) dans le monde entre 2006 et 2011 (Union des Industries de la Protection des Plantes, 2013)	47
Figure 4 : Répartition du chiffre d'affaires (en millions de dollars US) des produits phytopharmaceutiques dans le monde en 2011 (Union des Industries de la Protection des Plantes, 2013)	47
Figure 5 : Les marchés phytosanitaires en Europe (en millions d'euros) en 2010 (Union des Industries de la Protection des Plantes, 2013)	48
Figure 6 : Tonnage des substances actives vendues en France de 1998 à 2011 (en tonnes) (Union des Industries de la Protection des Plantes, 2013)	48
Figure 7 : Evolution du chiffre d'affaires par famille de produits en France entre 2010 et 2011 (en millions d'euros) (Union des Industries de la Protection des Plantes, 2013)	49
Figure 8 : Devenir des pesticides dans l'environnement (Conseil Général des Pyrénées Orientales)	53
Figure 9 : Gammes de solubilité dans l'eau des pesticides (British Crop Protection Council, 1995)	57
Figure 10 : Gamme de pression de vapeur des pesticides (Calvet et al., 2005)	58
Figure 11 : Répartition des pesticides quantifiés dans les stations de suivi des cours d'eau (d'après les données du site http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr)	64
Figure 12 : Concentrations totales en pesticides dans les cours d'eau	65
Figure 13 : Pesticides les plus quantifiés dans les cours d'eau français (Ministère de l'Ecologie du Développement durable et de l'Energie, 2012)	66
Figure 14 : Répartition des pesticides quantifiés dans les stations de suivi des eaux souterraines (d'après les données du site http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr)	67
Figure 15 : Concentrations totales en pesticides dans les eaux souterraines	68
Figure 16 : Pesticides les plus quantifiés dans les eaux souterraines françaises	69
Figure 17 : Les 12 bassins hydrographiques français (site internet Eaufrance)	73
Figure 18 : Répartition de l'utilisation des échantillonneurs passifs dans les divers compartiments de l'environnement entre 1999 et mi 2009 (d'après Zabiegała et al, 2010)	81
Figure 19 : Historique du développement des échantillonneurs passifs pour l'environnement (d'après Stuer-Lauridsen, 2005 ; Kot-Wasik et al., 2007 ; Belles, 2012)	82
Figure 20 : Régimes d'accumulation des analytes au sein d'un échantillonneur passif (Vrana et al., 2005)	83
Figure 21 : Gamme d'hydrophobicité des composés organiques échantillonnés par divers types d'échantillonneurs passifs (d'après Vrana et al., 2005)	84

Figure 22 : Seuils de coupure théoriques de quelques échantillonneurs passifs et seuil de fractionnement (*MES=matières en suspension)(Lardy-Fontan et Lalère, 2010 d'après Allan et al.(2006) et Vrana et al.(2005)	85
Figure 23 : Synthèse des caractéristiques principales de quelques échantillonneurs passifs (Mazzella et al., 2011).....	85
Figure 24 : Schéma de montage d'un DGT (photo : NIVA).....	86
Figure 25 : Principe du SPMD (d'après l'USGS ; photo : Irstea).....	87
Figure 26 : Conception d'un POCIS	88
Figure 27 : Vues de dessus et de côté d'un POCIS « standard »	89
Figure 28 : Représentation de la couche limite d'eau, de la membrane de diffusion et de la phase réceptrice (d'après Bartelt-Hunt et Snow, 2011)	90
Figure 29 : Taux d'échantillonnage des pesticides étudiés dans les thèses récentes	94
Figure 30 : Taux d'échantillonnage des pesticides étudiés dans les articles récents	95
Figure 31 : Variation du taux d'échantillonnage R_s en fonction de l'épaisseur de la couche limite eau – membrane l_w (Mazzella et al., 2008)	100
Figure 32 : Influence de la température sur l'accumulation de pharmaceutiques, de produits de soins corporels et de perturbateurs endocriniens (Li et al., 2010).....	102
Figure 33 : Localisation des sites d'études (d'Ouest en Est : Puissalicon, Roujan, Paulhan)	123
Figure 34 : Carte du bassin versant de Roujan.....	124
Figure 35: Carte des sols du bassin versant de Roujan (ORE OMERE, 2014).....	125
Figure 36 : Carte du bassin versant de Puissalicon (source : Envilys).....	127
Figure 37 : Carte du bassin versant de Paulhan (source : Envilys).....	128
Figure 38 : Organisation d'un site d'étude, exemple du site de Paulhan	129
Figure 39 : Répartition des divers types de cultures et élevages en région Languedoc Roussillon.....	133
Figure 40 : Etapes lors de l'extraction des POCIS (a. Mise en cartouche b. c. Elution d. Reconcentration)	142
Figure 41 : Chaîne HPLC Infinity 1290 couplée au MS 6460.....	147
Figure 42 : Rendements d'extraction des eaux par SPE (n=21)	155
Figure 43 : Rendements d'extraction des POCIS (n=21).....	158
Figure 44 : Schéma de principe du couplage TDU/CIS – GC/MS (d'après Gerstel)	161
Figure 45 : Dispositif expérimental général d'un étalonnage de POCIS en flux continu.....	167
Figure 46 : Aquariums de calibration.....	169
Figure 47 : Exemples de comportements d'accumulation observés lors de la calibration CALIPEST	172
Figure 48 : Cercle de corrélation des différents types d'aquarium	180
Figure 49 : ACP des accumulations des pesticides selon le type d'aquarium utilisé.....	181
Figure 50 : Evolution du taux d'échantillonnage des analytes en fonction de leur log K_{ow} ..	184
Figure 51 : Exemples de comportements des analytes dans les membranes pour la calibration CALIPEST	187
Figure 52 : Répartition des analytes entre la phase et les membranes pour l'aquarium 1 (vertical)	189
Figure 53 : Evolution du pourcentage d'analytes en fonction de leur log K_{ow}	191

Figure 54 : Exemple de comportement de désorption des PRC observés lors de la calibration CALIPEST	194
Figure 55 : Concentration dans les POCIS des composés ne présentant pas de désorption en fonction du temps	195
Figure 56 : ACP des désorptions des PRC marqués/non marqués selon les dispositifs utilisés	197
Figure 57 : Résultats du test de Kruskal Wallis réalisé sur les constantes de désorption des PRC lors de la calibration CALIPEST à l'aide du logiciel xlstat	199
Figure 58 : Différences significatives par paires des constantes de désorption des PRC	201
Figure 59 : Exemple de comportement d'un PRC dans les membranes POCIS	202
Figure 60 : Proportions des PRC entre les membranes et la phase POCIS pour l'aquarium 1 (vertical)	204
Figure 61 : Dispositif de calibration CALSECHE	208
Figure 62 : Fréquence de prélèvements lors de la calibration CALSECHE	208
Figure 63 : Exemples de comportements d'accumulation de la calibration CALSECHE.....	211
Figure 64 : Résultats du test de Kruskal Wallis réalisé sur les accumulations dans les POCIS toujours en eau et mis à sec lors de la calibration CALSECHE à l'aide du logiciel xlstat....	215
Figure 65 : Exemples de comportements des analytes dans les membranes de la calibration CALSECHE	216
Figure 66 : Répartition des analytes entre la phase et les membranes (CALSECHE).....	219
Figure 67 : Désorption des PRC CALSECHE	222
Figure 68 : Comparaison des concentrations en molécules cibles dans l'eau obtenues par analyse et par estimation <i>via</i> les R_s	225
Figure 69 : Comportement d'accumulation des PRC dans les membranes POCIS CALSECHE	227
Figure 70 : Proportions des PRC entre les membranes et la phase POCIS pour l'aquarium 1 (vertical)	228
Figure 71 : Taux d'échantillonnage moyen des composés étudiés (n=55études)	231
Figure 72 : Structure et fonctions de la phase Oasis HLB (Waters 2003)	321
Figure 73 : Comparatifs de rendements, Oasis HLB versus C_{18} et autres polymères (Waters 1999).....	322
Figure 74 : Effet du séchage sur le rendement d'extraction, Oasis HLB versus C_{18} (Waters 1999).....	322
Figure 75 : Protocole « générique » SPE de développement rapide de méthode analytique (Waters 1999).....	323
Figure 76 : Structure de la phase Isolute ENV+ (Nicholls 2008)	325
Figure 77 : Rétention et élution avec la phase Isolute ENV+ (Weber 1997).....	326
Figure 78 : Plan d'échantillonnage de la calibration CALIPEST	339
Figure 79 : Plan d'échantillonnage de la calibration CALSECHE	340

Liste des tableaux

Tableau 1 : Production agricole de l'Union européenne 2011–2012 (en millions d'euros).....	50
Tableau 2 : Nombre d'exploitations et superficie agricole utilisée dans l'Union européenne en 2010	51
Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques des pesticides, de l'eau et du sol influant sur la contamination des eaux souterraines	55
Tableau 4 : Famille de composés ou composés spécifiques retenus dans les POCIS.....	96
Tableau 5 : Echantillons récupérés dans les échantillonneurs automatiques	130
Tableau 6 : Echantillons POCIS récupérés sur les trois sites d'étude.....	131
Tableau 7 : Liste des pesticides contenus dans la méthode multirésidus IPL SED Méditerranée	133
Tableau 8 : Généralités et caractéristiques physico-chimiques des molécules étudiées	137
Tableau 9 : Paramètres LC-MS/MS et temps de rétention des molécules ciblées	149
Tableau 10 : Carte de contrôle LC_MS/MS des composés étudiés (n=38)	151
Tableau 11 : Quantités de composés retrouvées dans les blancs cartouches SPE (n=6).....	153
Tableau 12 : Limites de quantification des échantillons d'eau extraits par SPE (n=84)	156
Tableau 13 : Quantités de composés retrouvées dans les blancs cartouches POCIS (n=11) .	157
Tableau 14 : Limites de quantifications des extraits de POCIS (n=190)	159
Tableau 15 : Paramètres GC-MS/MS et temps de rétention des molécules ciblées	162
Tableau 16 : Carte de contrôle des composés extraits par SBSE (n=11).....	163
Tableau 17 : Limites de quantification des échantillons d'eau extraits par SBSE (n=22).....	163
Tableau 18 : Caractéristiques des aquariums de calibration	168
Tableau 19 : Comportement d'accumulation et taux d'échantillonnage calculés pour les molécules CALIPEST	174
Tableau 20 : Taux d'échantillonnage (R_s en L/j) des pesticides pour les POCIS enrobés au méthanol.....	176
Tableau 21 : Matrice de corrélation restreinte à l'étude du type d'aquarium et de solvant d'enrobage utilisé. Les corrélations fortes (supérieures à 0,70) sont indiquées en gras.	177
Tableau 22 : R_s moyens pour les systèmes pales et pompe immergée	178
Tableau 23 : Classement des analytes étudiés selon leur capacité à s'accumuler dans les différents systèmes utilisés lors de la calibration	183
Tableau 24 : Classement des analytes étudiés selon leur capacité à s'accumuler dans les membranes	188
Tableau 25 : Comportements d'accumulation des analytes dans les membranes en parallèle avec le type de dispositif utilisé	192
Tableau 26 : Constantes de désorption des divers PRC de la calibration CALIPEST.....	196
Tableau 27 : Constantes de désorption des différents PRC pour chaque type d'enrobage	198
Tableau 28 : Synthèse des comportements et conditions optimales d'accumulation des molécules cibles étudiées lors de la calibration CALIPEST	206
Tableau 29 : Rendements d'extraction des eaux obtenus par SPE lors de la calibration CALSECHE (n=2)	209

Tableau 30 : Comportement d'accumulation et taux d'échantillonnage calculés pour les molécules CALSECHE	210
Tableau 31 : Coefficients de partage échantillonneur/eau et temps de demi-équilibre calculés pour les POCIS de la calibration CALSECHE	212
Tableau 32 : Moyenne des concentrations en analytes dans les POCIS soumis à assèchement et leur équivalent toujours en eau.....	214
Tableau 33 : Différences significatives par paires des constantes de désorption des PRC....	216
Tableau 34 : Classement des analytes étudiés selon leur capacité à s'accumuler dans les membranes	217
Tableau 35 : Constante de désorption des PRC CALSECHE.....	222
Tableau 36 : R_s de POCIS mis à sec et R_s corrigés par les PRC	223
Tableau 37 : Couples molécule cible/PRC optimaux.....	226
Tableau 38 : Scénarios de calculs d'incertitudes sur les concentrations en pesticides estimées dans l'eau <i>via</i> le POCIS	233
Tableau 39 : Concentrations en pesticides des échantillons automatiques du site de Paulhan de mars à novembre 2013	278
Tableau 40 : Concentrations en pesticides des échantillons automatiques du site de Puissalicon de mars à novembre 2013	279
Tableau 41 : Concentrations en pesticides des échantillons automatiques du site de Roujan de mars à novembre 2013	280
Tableau 42 : Pluviométrie mensuelle et annuelle (en mm) sur le site de Roujan pour les années 2013 et 2014 comparées aux normales d'après Prévot et al., 2013 ; Prévot et al., 2014 ; Prévot, 2015	281
Tableau 43 : Conductivité hydraulique dans différents types de sol et capacité d'infiltration (Comité d'orientation pour des pratiques agricoles respectueuses de l'environnement, 2007)	282
Tableau 44 : Ratios moyens des concentrations molécule mère/métabolite sur le site de Roujan obtenus pour chaque triplicat de POCIS	285
Tableau 45 : Classification des composés selon leur solubilité (http://www.fao.org/docrep/005/x2570f/X2570F07.htm).....	317
Tableau 46 : Classification des composés selon leur temps de demi-vie (http://www.fao.org/docrep/005/x2570f/X2570F07.htm).....	318
Tableau 47 : Composition et programmation du gradient.....	333
Tableau 48 : Rampes de température du four.....	337
Tableau 49 : Plan expérimental de la calibration CALIPEST	339
Tableau 50 : Plan expérimental de la calibration CALSECHE	341

Liste des abréviations et acronymes

ACP : Analyse en Composantes Principales

AMPA : acide aminométhylphosphonique

Anses : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

ARS : Agence Régionale de Santé

BSV : Bulletin de Santé du Végétal

CE : Communauté Européenne

CEE : Communauté Economique Européenne

CIS : Cooled Injection System

CMA : Concentration Maximale Admissible

CMR : Cancérogène Mutagène Reprotoxique

DCE : Directive Cadre européenne sur l'Eau

DCM : Dichlorométhane

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DCPMU : 1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée

DDD : DichloroDiphénylDichloroéthane

DDT : DichloroDiphénylTrichloroéthane

DEA : atrazine déséthyle

DEET : N,N-diéthyl-3méthylbenzamide

DGT : Diffusive Gradient Thin film

DIA : déisopropyl atrazine

DOM : Département d'Outre-Mer

DT 50 : temps de demi-vie

EAF : Environmental Adjustment Factor

EROD : 7-éthoxyrésorufine-O-dééthylase

ESI: ionisation électrospray

ETP : EvapoTranspiration Potentielle

FAO : Food and Agriculture Organization of the United Nations

GC-MS/MS : chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem
ha : hectares

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HLB : Hydrophilic Lipophilic Balance

HPLC : chromatographie liquide haute performance
 k_e : constante de désorption
 KEMI : agence suédoise des produits chimiques
 K_{oc} : coefficient de partage carbone organique/eau
 K_{ow} : coefficient de partage octanol-eau
 k_u : constante d'accumulation
 K_s : conductivité hydraulique à saturation
 Irstea : Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture
 LC-MS/MS : chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem
 LDPE : Low Density PolyEthylene
 LEMA : Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques
 LISAH : Laboratoire d'étude des Interactions Sol, Agrosystème, Hydrosystème
 LMR : Limite Maximale de Résidus
 LQ : limite de quantification
 MAX : Mixed-mode Anion-eXchange
 MCX : Mixed-mode Cation-eXchange
 MDMA : 3,4 –méthylène-dioxy-N-méthylamphétamine (ecstasy)
 MeOH : Méthanol
 MES : Matières En Suspension
 MESCO : Membrane-Enclose Sorptive COating
 MSA : Mutualité Sociale Agricole
 MOD : Matière Organique Dissoute
 MVS : Matières Volatiles en Suspension
 MWCO : Molecular Weight Cut Off
 nd-SPME : non-depletive Solid Phase MicroExtraction
 NTK : azote total Kjeldahl
 OMS : Organisation Mondiale de la Santé
 OMERE : Observatoire Méditerranéen de l'Environnement Rural et de l'Eau
 ORE : Observatoire de Recherche en Environnement
 PBT : Persistant Bioaccumulable et Toxique
 PCB : PolyChloroBiphényles
 PDB : Passive Diffusion Bag
 PDMS : PolyDiMéthylSiloxane

PES : PolyEtherSulfone
 PFOA : perfluorooctanoic acid
 PFOS : perfluorooctane sulfonate
 pH : potentiel Hydrogène
 PISCES : Passive In-Situ Concentration Extraction Sampler
 pKa : constante de dissociation
 POCIS : Polar Organic Chemical Integrative Sampler
 POP : Polluant Organique Persistant
 PRC : composé de référence de de performance
 PTV : Programmable Temperature Variations
 PSU : Practical Salinity Unit
 P_{vap} : pression de vapeur
 R_s : taux d'échantillonnage
 RSD : Relative Standard Deviation
 SAU : Surface Agricole Utilisée
 SBSE : Stir Bar Sorptive Extraction
 SDAGE : Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux
 SPE : Solid Phase Extraction
 SPMD : Semi Permeable Membrane Device
 SU : unité de surface
 S_w : solubilité dans l'eau
 TDU : Thermal Desorption Unit
 TRIMPS : TRIMethylpentane-containing Passive Sampler
 TWA-SPME : Time-Weighted Average Solid Phase MicroExtraction
 UE : Union Européenne
 USGS : United States Geological Survey
 YES : Yeast Estrogen Screen
 ZSCE : Zones Soumises aux Contraintes Environnementales

Introduction générale

Introduction générale

L'histoire de la vigne commence bien avant l'apparition de l'homme sur Terre. Les plus vieux fossiles de vigne sauvage datent de l'ère Eocène (-65 millions d'années) et prennent leurs origines en Asie (Chine, Japon), en Amérique (Alaska, Etats-Unis) et en Champagne. Le climat doux du Miocène (-25 millions d'années) a favorisé sa propagation dans des contrées qui lui sont aujourd'hui inhospitalières : l'Islande, le Groenland... Il y a 7 millions d'années de nouvelles espèces de *Vitis vinifera* sont apparues en Asie Mineure et en Europe occidentale. Malgré les périodes de glaciation, l'espèce a survécu en effectuant une migration vers les refuges glaciaires. La vigne telle qu'on la connaît aujourd'hui (*Vitis vinifera vinifera*) prend ses origines il y a environ 7000 ans dans le Caucase, la Palestine et la Mésopotamie.

Le procédé de vinification semble dater de la même période. En effet, des traces d'acide tartrique et de résine de térébenthine retrouvées sur les parois d'une jarre du néolithique à Hajji Firuz Tepe (Iran) le prouvent (Arnold, 2002).

Le vin et la vigne ont marqué de nombreux domaines (géographie, économie, archéologie, religion, arts...) et ont donné lieu à de nombreuses légendes.

La vigne a été cultivée dans de nombreuses régions du monde (Egypte, Grèce, Italie, France...) au gré des colonisations, de l'expansion du commerce et de l'amélioration des techniques agricoles. Aujourd'hui, près de 4% de la surface agricole française est consacrée à la viticulture et consomme environ 20% en masse des pesticides (en majorité des fongicides) (Génération Futures, 2013). Cette utilisation massive n'est pas sans conséquences sur la santé humaine mais aussi sur l'environnement. De récentes études font état de la contamination globale des eaux de surface et souterraines en pesticides.

L'évolution des textes réglementaires montre d'une part l'intérêt porté à ces questions environnementales et, d'autre part, une volonté affirmée d'agir pour restaurer le bon état écologique des eaux. Deux textes phares montrent les efforts faits en ce sens : la directive cadre européenne sur l'eau et le plan Ecophyto 2025.

Pour lutter contre les pollutions, il est nécessaire d'agir en amont grâce à la mise en place de nouveaux outils d'aide à la décision et grâce à de nouvelles alternatives aux pratiques agricoles. Suivre l'état de la contamination des eaux est primordial car l'eau est le réceptacle ultime des polluants générés par les activités humaines au sein d'un bassin versant. Pour un

suivi efficace, il faut une méthode d'échantillonnage adaptée pour une représentativité maximale.

Actuellement, la méthode de choix utilisée par les réseaux de surveillance est celle de l'échantillonnage ponctuel. Ce dernier permet d'avoir un arrêt sur image de la contamination à un instant t . La technique peut être pertinente si l'échantillonnage se fait à fréquence élevée mais cela amène des problèmes de logistique et de coût. A faible fréquence, il amène un biais puisqu'il n'intègre pas les épisodes de pics de pollution que l'on peut constater lors de crues. Pour remédier à ces problèmes de représentativité et de coût, il est nécessaire de mettre au point de nouvelles techniques d'échantillonnage. Ces dernières devront, en plus d'être performantes d'un point de vue économique et organisationnel, être performantes d'un point de vue analytique afin d'atteindre des limites de quantification faibles adaptées aux exigences réglementaires.

Dans cette optique, l'échantillonnage passif semble être une bonne option. Il consiste en une extraction en continu des composés du milieu vers la phase réceptrice de l'échantillonneur sur une période d'exposition allant d'une à plusieurs semaines. La pré-concentration obtenue par le phénomène d'accumulation des composés dans la phase réceptrice permet d'abaisser les limites de détection. L'échantillonneur passif le plus largement utilisé pour capter les pesticides est le POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler). Il se présente sous la forme d'une phase adsorbante maintenue entre deux membranes (généralement en polyéthersulfone), elles-mêmes maintenues par deux anneaux en inox. Si ce dispositif est aujourd'hui très étudié et a montré de réels avantages, il n'est pas la panacée à toutes les difficultés de représentativité et de performance rencontrées. La porosité et la nature des membranes ainsi que le type de phase utilisée conditionnent l'échantillonnage des pesticides et métabolites. Le POCIS échantillonne principalement la fraction dissoute mais aussi quelquefois les colloïdes de petite taille (Gonzalez et al., 2015). Une phase adsorbante de type Oasis HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) permet d'échantillonner les composés moyennement polaires tandis que des phases Oasis MAX (Mixed-mode Anion-eXchange) et MCX (Mixed-mode Cation-eXchange) seront utilisées pour des composés ioniques (Kaserzon et al., 2014). Les phénomènes régissant l'accumulation des composés au sein du POCIS restent encore à éclaircir. L'impact des conditions d'exposition sur l'accumulation doit être approfondi pour pouvoir faire de cet outil une méthode fiable et robuste pouvant être utilisée en routine.

Ce manuscrit s'attachera donc à présenter les travaux de développement du POCIS pour son utilisation dans des eaux de bassins versants soumises à des périodes d'assèchement et à de brusques variations de débit.

Le manuscrit est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est un état de l'art concernant les pesticides et les échantillonneurs passifs (en particulier le POCIS) pour amener les éléments de contexte ayant mené à ces travaux de thèse et les solutions pouvant potentiellement répondre aux questions posées par le projet dans lesquels ces travaux s'inscrivent.
- Le deuxième chapitre présente le projet faisant l'objet des études effectuées ainsi que les moyens et les méthodes utilisées pour répondre à la problématique dégagée.
- Le troisième chapitre présente les résultats des développements de l'outil POCIS en laboratoire.
- Le dernier chapitre présente les résultats obtenus suite à l'application de l'outil sur le terrain.

Chapitre 1 : Bibliographie

Ce chapitre a pour but de présenter les composés étudiés lors de ces travaux de thèse au travers de leurs usages, leur devenir dans l'environnement et les impacts potentiels qu'ils peuvent générer sur les êtres vivants. L'aspect réglementaire est également abordé pour montrer les limites qui ont été fixées notamment dans le domaine de l'eau ; un état des lieux de la contamination actuelle des eaux françaises est d'ailleurs dressé.

Une présentation des diverses techniques d'échantillonnage utilisées pour évaluer cette contamination est faite en mettant l'accent sur l'échantillonnage passif, en particulier sur l'outil POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) au cœur des travaux menés lors de cette thèse.

Partie 1 : Les pesticides : propriétés, transferts, impacts et réglementation

1.1. Les pesticides : généralités, historique

S'il est avéré que le terme « pesticide » provient du mot anglais « pest » qui signifie ravageurs, sa définition reste encore aujourd'hui assez vague.

La définition la plus largement diffusée est celle donnée par le code de conduite de la FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) sur la distribution et l'utilisation des pesticides (FAO, 2003) : « un pesticide est une substance ou mélange de substances destiné à repousser, détruire ou combattre les ravageurs, y compris les vecteurs de maladies humaines et animales, et les espèces indésirables de plantes ou d'animaux. ».

Deux catégories de produits sont rassemblées sous le terme « pesticides » : les produits phytopharmaceutiques (aussi appelés phytosanitaires) et les biocides.

Les phytopharmaceutiques sont définis dans le règlement (CE) 1107/2009 (Parlement Européen et Conseil de l'Union Européenne, 2009) comme étant « les produits composés de substances actives, phytoprotecteurs ou synergistes, ou en contenant et destinés à l'un des usages suivants :

- protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou prévenir l'action de ceux-ci ;
- exercer une action sur les processus vitaux des végétaux, autres que les substances nutritives ;
- assurer la conservation des produits végétaux, pour autant que ces substances ou produits ne fassent pas l'objet de dispositions communautaires particulières concernant les agents conservateurs ;
- détruire les végétaux ou les parties de végétaux indésirables ;
- freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux. »

Les biocides sont définis par l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) comme étant « des substances actives ou des préparations contenant une ou plusieurs substances actives qui sont destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique ».

Les phytopharmaceutiques représentent globalement les pesticides à usage agricole et les biocides, les pesticides à usage non agricole.

Sous cette définition « large » des pesticides se cache une vaste gamme de composés utilisés principalement en tant que :

- fongicides (destinés à lutter contre les champignons) : comme les triazoles, les dithiocarbamates, les strobilurines...
- herbicides (destinés à lutter contre l'installation d'espèces végétales adventices) : comme les amides, acide aryloxyalkanoïques, les diphényl-éthers, les urées, les sulfonylurées et les triazines ...
- insecticides (destinés à tuer ou perturber le bon déroulement du cycle de vie des insectes) : comme les carbamates, les pyréthrinoïdes, les organophosphorés...

Si l'utilisation des premiers pesticides remonte à l'Antiquité où étaient utilisés en majorité des composés minéraux et des plantes - usage de soufre 1000 ans avant J.C. ; d'arsenic recommandé par Pline au I^{er} siècle ; usage dès le XVI^{ème} siècle de dérivés arsenicaux en Chine et, à la même période, de tabac pour ses propriétés insecticides (Observatoire des Résidus de Pesticides, 2013) - elle a beaucoup évolué pour en arriver aux utilisations faites à ce jour.

En effet, l'usage des pesticides s'est démocratisé avec les progrès de la chimie minérale comme en témoigne le succès au XIX^{ème} siècle de la « bouillie bordelaise » (fongicide à base de sulfate de cuivre).

Ensuite, avec l'essor de la chimie organique avant et après la seconde Guerre mondiale (notamment avec le développement des gaz de combat) a eu lieu l'essor des pesticides organiques. L'apogée est arrivée dans les années 50 avec l'apparition des premiers pesticides de synthèse dont, le DDD (DichloroDiphénylDichloroéthane) et le DDT (DichloroDiphénylTrichloroéthane), deux insecticides utilisés pour prévenir les risques de malaria induits par la présence de moustiques ainsi que pour lutter contre les doryphores en agriculture. On notera qu'en 1948, la plus haute distinction (prix Nobel de Physiologie ou Médecine) a été attribuée au suisse Paul Hermann Müller « pour sa découverte de la haute efficacité du DDT en tant que poison de contact contre plusieurs arthropodes » (Site internet officiel du Prix Nobel, 2013).

Dès lors, la production n'a cessé d'augmenter et de nouveaux produits encore plus actifs ont vu le jour sur le marché (l'utilisation agricole des produits chimiques en tant que fertilisants et pesticides allant jusqu'à représenter 10 à 12% des ventes de produits chimiques en 1999) (Figure 1).

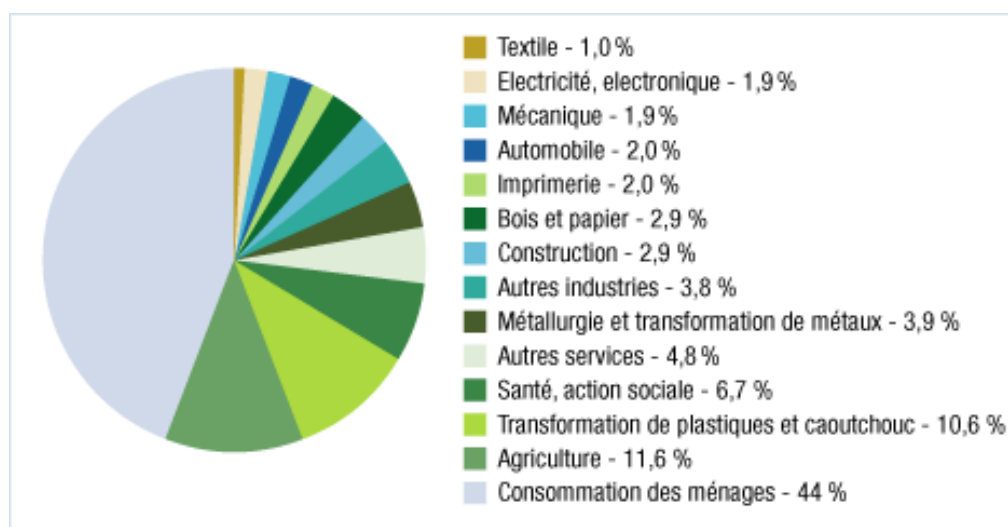


Figure 1 : Répartition des usages des produits chimiques en 1999 en France (Union des Industries Chimiques, 1999)

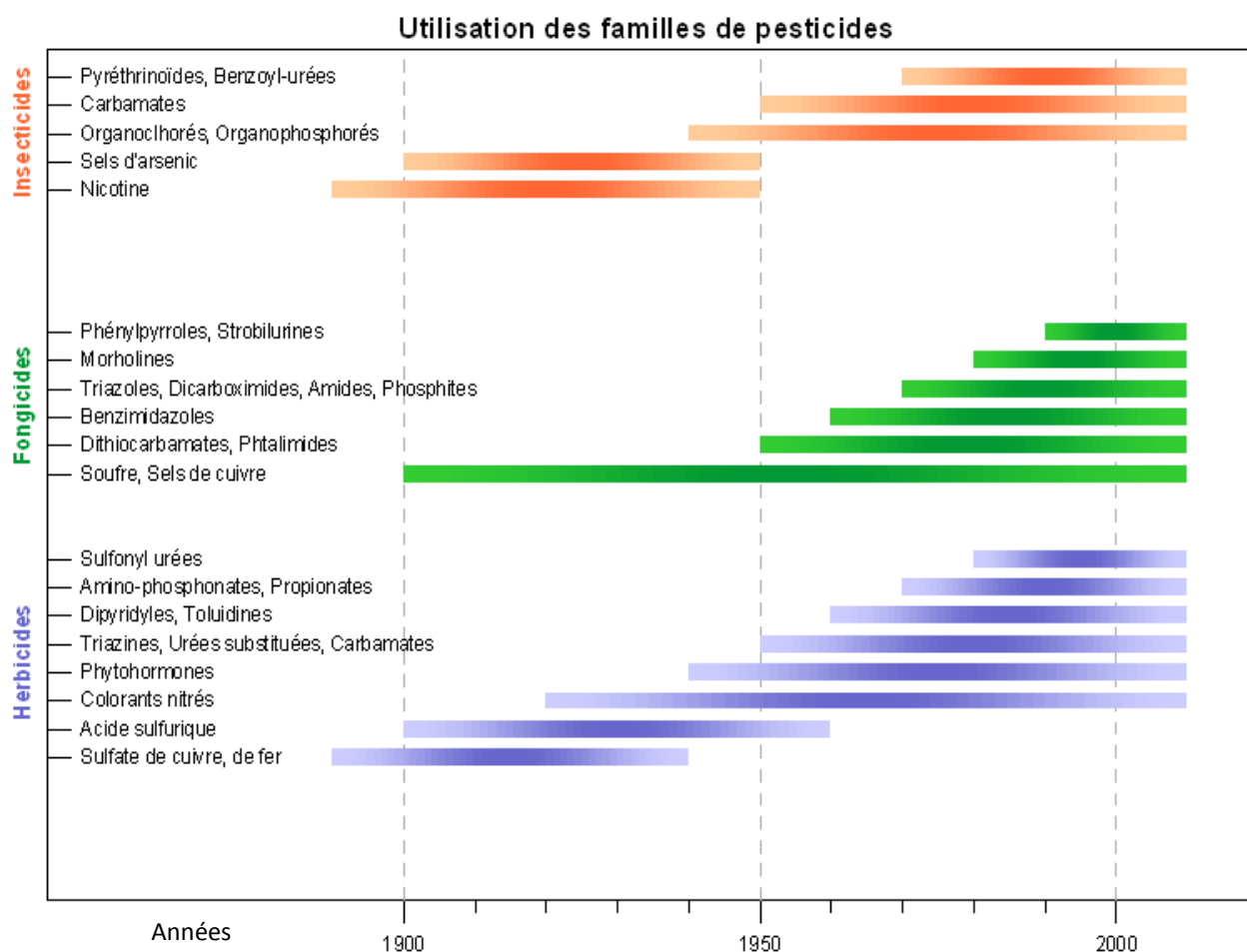


Figure 2 : Evolution de l'utilisation des différentes familles d'insecticides, de fongicides et d'herbicides (Union des Industries de la Protection des Plantes, 2003)

Ces substances actives se dénombrent aujourd'hui par centaines parmi les diverses familles de pesticides existantes et leur utilisation s'est largement démocratisée (Figure 2).

1.2. Les familles de pesticides les plus répandues

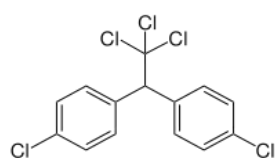
Parmi les grandes familles de pesticides citées précédemment, certaines classes de molécules (classées selon leurs propriétés chimiques) sont largement représentées : organochlorés, organophosphorés, carbamates, pyréthrinoides et triazines.

1.2.1. Les organochlorés

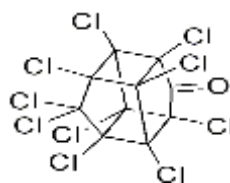
Parfois nommés « hydrocarbures chlorés », ils comptent parmi les premiers pesticides de synthèse dits de première génération et sont utilisés principalement en tant qu'insecticides en agriculture et dans les métiers du bois. Ils modifient le fonctionnement des canaux sodium et donc impactent la transmission de l'influx nerveux. Le DDT (interdit en France depuis 1972) agit par exemple sur l'insecte ciblé en provoquant un tremblement généralisé puis une paralysie.

Ce sont des composés très stables (du fait de la présence de 6 à 12 substitutions par des atomes de chlore) et bioaccumulables (lipophilie marquée). Leurs produits de dégradation et de biotransformation (métabolites) sont encore plus stables d'où une bioaccumulation dans les organismes et écosystèmes le long des réseaux trophiques (comme constaté chez des fourmis en Belgique par exemple (Debouge et al., 1987)).

Du fait de leur stabilité, ils persistent dans les divers compartiments de l'environnement et peuvent poser des problèmes d'ordre sanitaire (comme par exemple la chlordécone aux Antilles (Bonvallot et Dor, 2004)).



DDT



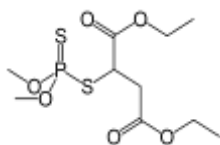
Chlordécone

En raison de leur stabilité, persistance et bioaccumulation, ces insecticides sont interdits depuis les années 70. C'est alors qu'ont émergé les insecticides dits de deuxième génération : les organophosphorés.

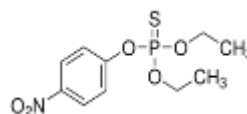
1.2.2. Les organophosphorés

Ce sont des dérivés de l'acide phosphorique utilisés majoritairement en tant qu'insecticides. Ils inhibent l'acétylcholinestérase (AChE) impliquée dans les mécanismes de transmission de l'influx nerveux. Ils sont peu solubles dans l'eau, peu liposolubles, peu volatils et se dégradent rapidement. C'est pour cette raison qu'ils ont remplacé les organochlorés bien qu'étant plus toxiques (Pehkonen et Qi, 2002).

On compte parmi les organophosphorés les plus usités : le malathion, le parathion ...



Malathion



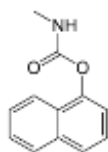
Parathion

1.2.3. Les carbamates

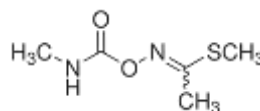
Utilisés principalement en tant qu'insecticides ; ce sont des dérivés de l'acide carbamique et de formule générale $(R-HN-(C=O)O-R')$: où R est un hydrogène ou un groupe méthyle et R' un alcool, oxime ou phénol.

Les carbamates agissent par une inhibition des cholinestérases (comme les organophosphorés) des insectes ou nématodes ciblés. Ce sont des composés relativement instables qui se dégradent dans l'environnement durant quelques semaines à quelques mois.

Les carbamates qui ont connu le plus de succès sont le carbaryl (mis sur le marché en 1956) et le méthomyl (mis sur le marché en 1966).



Carbaryl



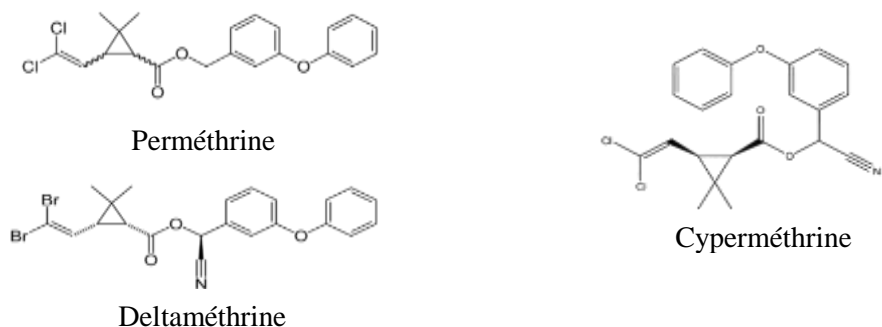
Méthomyl

1.2.4. Les pyréthrinoïdes

Ce sont des pesticides de synthèse analogues de pesticides naturels nommés pyréthrines (présents dans les fleurs de chrysanthème). Les pyréthrinoïdes sont des insecticides qui ont la même structure et le même mécanisme d'action que leur homologue naturel (identique également à celui des organochlorés) mais présentent l'avantage de ne pas être

photodégradables. Autre avantage non négligeable, ils ont une action plus sélective sur certaines espèces ainsi qu'une faible toxicité pour les mammifères.

Ils sont aujourd'hui très utilisés et les plus connus sont la perméthrine, la cyperméthrine et la deltaméthrine.

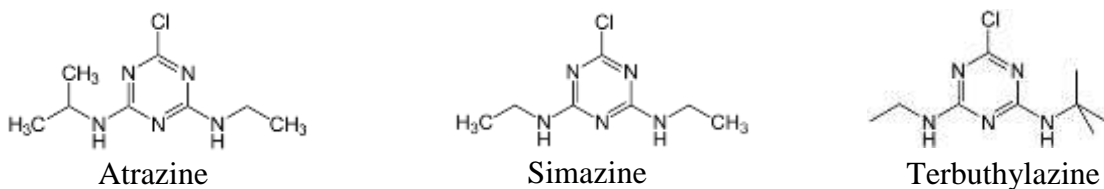


1.2.5. Les triazines

Elles sont largement utilisées comme herbicides sélectifs. Les triazines agissent sur les plantes en bloquant leur respiration et en inhibant leur division cellulaire. En effet, ce sont d'importants inhibiteurs du transport des électrons lors de la photosynthèse ce qui empêche la photolyse de l'eau dans la cellule végétale (Aubertot et al., 2005).

Comme ce sont des substances relativement persistantes dans les sols, qu'elles s'adsorbent difficilement, et qu'elles sont relativement hydrosolubles, on les retrouve régulièrement dans les eaux souterraines et de surface.

C'est d'ailleurs du fait de la contamination importante et généralisée des eaux par l'atrazine qui a pu être observée, que la mise sur le marché de cette molécule a été interdite en 2001 avec une date butoir d'utilisation des stocks au 30 juin 2003 (Dagnac et al., 2005). Il en a été de même pour les autres triazines (simazine, terbuthylazine ...) excepté pour l'hexazinone qui a été interdite en 2007.



1.3. Les usages dans le monde, en Europe et en France

Les pesticides à usage non agricole représentent selon les années 5 à 10% des utilisations. Les chiffres renseignés ici concernent les pesticides à usage agricole (phytopharmaceutiques) auxquels les pesticides seront assimilés.

Depuis leur essor dans les années 50, les pesticides constituent un marché lucratif. Le chiffre d'affaire mondial atteignant 44 015 millions de dollars (soit 32 130 millions d'euros) en 2011 (Figure 3).

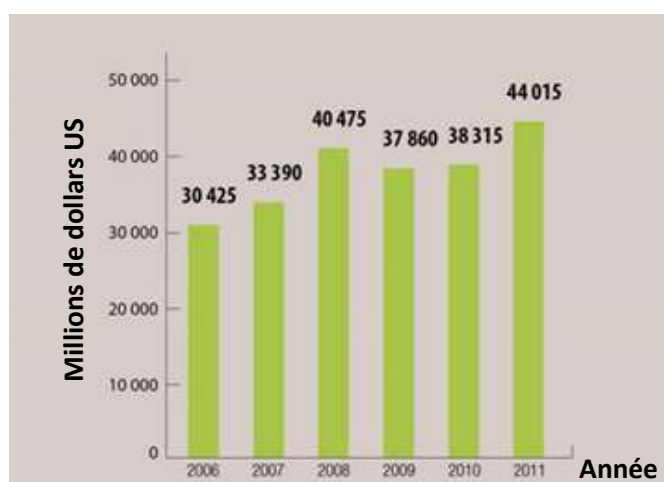


Figure 3 : Evolution du chiffre d'affaires des ventes de phytopharmaceutiques en millions de dollars (US) dans le monde entre 2006 et 2011 (Union des Industries de la Protection des Plantes, 2013)

Le trio de tête responsable de ce chiffre très important est l'Europe avec 12 196 millions de dollars (soit 9 109 millions d'euros), l'Asie avec 11 607 millions de dollars (soit 8 671 millions d'euros) et l'Amérique Latine avec 10 060 millions de dollars (soit 7 515 millions d'euros). L'Afrique est loin derrière avec 1 740 millions de dollars (soit 1 300 millions d'euros) de chiffre d'affaire en 2011 (Figure 4).

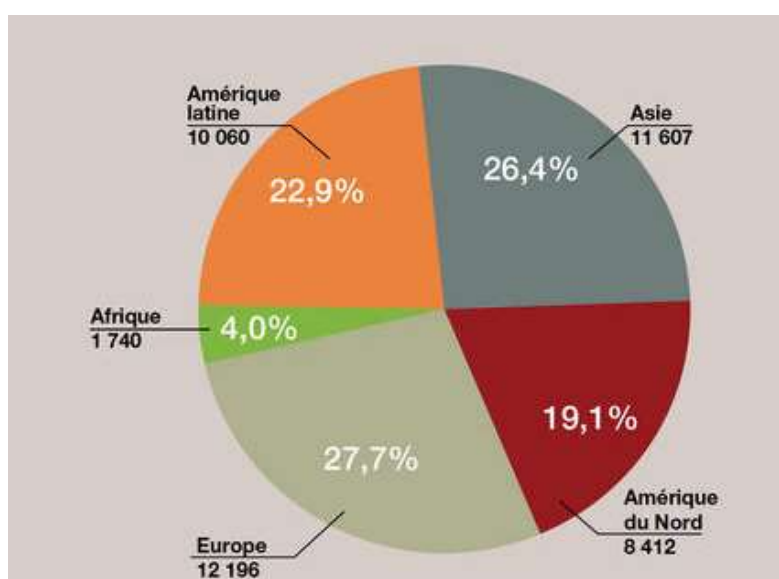


Figure 4 : Répartition du chiffre d'affaires (en millions de dollars US) des produits phytopharmaceutiques dans le monde en 2011 (Union des Industries de la Protection des Plantes, 2013)

En Europe, la France est en tête du marché (Figure 5). Avec ses 1 799 millions d'euros au total engrangés par l'industrie phytosanitaire en 2010, elle reste loin devant l'Allemagne (1 255 millions d'euros) et l'Italie (807 millions d'euros).

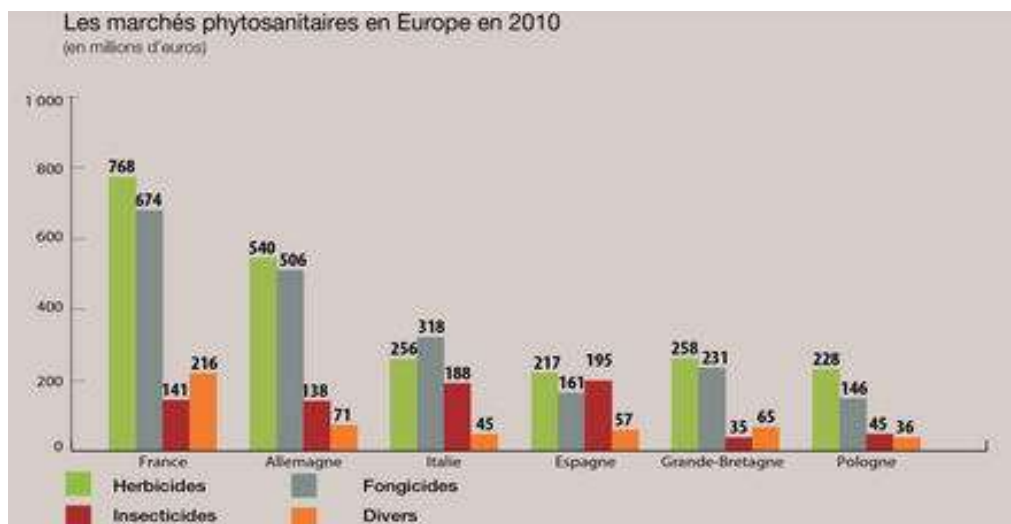


Figure 5 : Les marchés phytosanitaires en Europe (en millions d'euros) en 2010 (Union des Industries de la Protection des Plantes, 2013)

La France a ainsi consommé pas moins de 62 700 tonnes de phytopharmaceutiques en 2011. Si l'on s'intéresse maintenant à la quantité de substances actives vendues en France ces dernières années, on remarque une diminution progressive des tonnages (Figure 6).

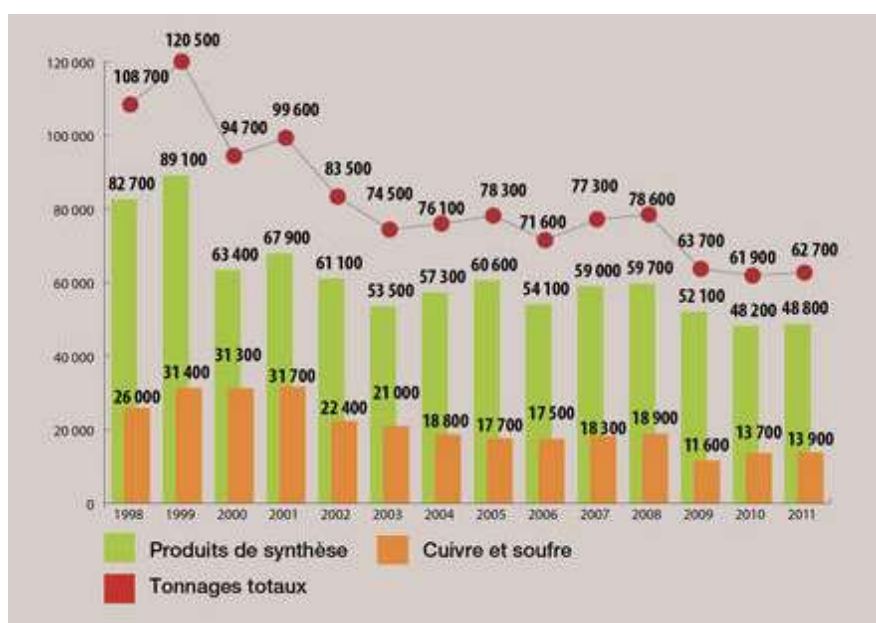


Figure 6 : Tonnage des substances actives vendues en France de 1998 à 2011 (en tonnes) (Union des Industries de la Protection des Plantes, 2013)

Sur l'année 2011, il y a eu une légère augmentation des ventes de phytopharmaceutiques. Ceci peut s'expliquer par les conditions météorologiques de l'année.

Cette augmentation résulte de l'augmentation des ventes d'herbicides (+17,3%) à cause des conditions météorologiques, d'insecticides (+11,3%) due à la prolifération des ravageurs suite aux températures élevées et des pesticides divers (+7%) due à la mise sur le marché de produits pour la protection des semences. Quant à la baisse de 10,5% des ventes de fongicides constatée, elle a été provoquée par la faible pression parasitaire sur la vigne et les céréales (cf Figure 7).

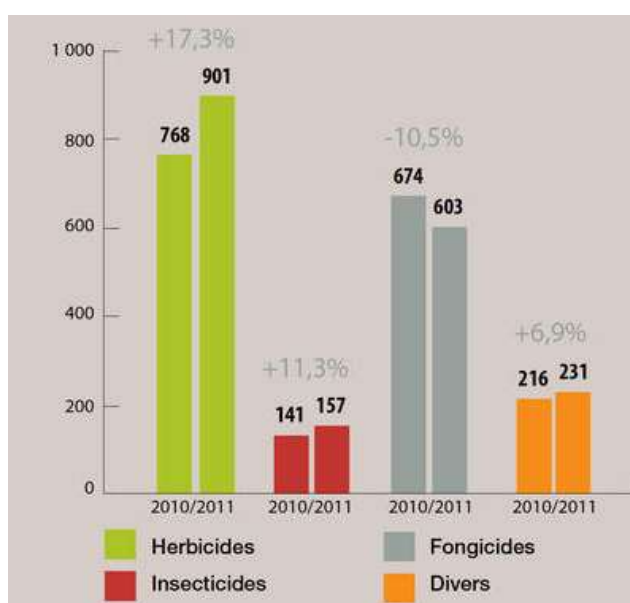


Figure 7 : Evolution du chiffre d'affaires par famille de produits en France entre 2010 et 2011 (en millions d'euros) (Union des Industries de la Protection des Plantes, 2013)

Ces chiffres impressionnants sont toutefois à mettre en parallèle avec la surface allouée à l'agriculture ainsi qu'aux productions en France. Car si la France est bien le 1^{er} consommateur européen, elle est aussi le premier producteur agricole européen (21% de la production totale au sein de l'Union européenne en 2012 - Tableau 1) et possède la plus grande surface agricole utilisée (SAU) (27,8 millions d'hectares soit 16,1% de la SAU européenne - Tableau 2). Ainsi, si on ramène la consommation de pesticides au nombre d'hectares, la France se situe dans la moyenne avec 2kg/hectare en 2010.

Tableau 1 : Production agricole de l'Union européenne 2011–2012 (en millions d'euros)

	Production végétale	
	2011 (r)	2012 (p)
Allemagne	25 248	27 682
Autriche	3 253	3 238
Belgique	3 370	3 900
Bulgarie	2 505	2 641
Chypre	342	348
Croatie	1 499	1 420
Danemark	3 497	3 852
Espagne	24 550	24 907
Estonie	336	391
Finlande	1 681	1 737
France	40 727	43 900
Grèce	6 893	6 811
Hongrie	4 673	4 365
Irlande	1 752	1 793
Italie	25 089	24 987
Lettonie	549	748
Lituanie	1 284	1 531
Luxembourg	142	191
Malte	49	47
Pays-Bas	12 033	12 723
Pologne	11 140	11 700
Portugal	3 231	3 221
République tchèque	2 854	2 819
Roumanie	12 781	9 103
Royaume-Uni	10 260	10 911
Slovaquie	1 203	1 100
Slovénie	679	632
Suède	2 534	2 737
Union européenne à 28	204 155	209 435

p : données estimées.

r : données révisées.

Note : valeurs aux prix du producteur (hors subventions).

Source : Commission Européenne : Eurostats

Tableau 2 : Nombre d'exploitations et superficie agricole utilisée dans l'Union européenne en 2010

	2010			
	Nombre d'exploitations		Superficie agricole utilisée (SAU)	
	(en milliers)	(en % du total de l'UE)	(en milliers d'hectares)	(en % du total de l'UE)
Allemagne	298	2,5	16 704	9,7
Autriche	149	1,2	2 878	1,7
Belgique (1)	42	0,3	1 358	0,8
Bulgarie	357	3,0	4 476	2,6
Chypre	38	0,3	118	0,1
Croatie	233	1,9	1 316	0,8
Danemark	41	0,3	2 647	1,5
Espagne	967	8,1	23 753	13,7
Estonie	19	0,2	941	0,5
Finlande	63	0,5	2 291	1,3
France	507	4,2	27 837	16,1
Grèce	717	6,0	3 478	2,0
Hongrie	534	4,5	4 686	2,7
Irlande	140	1,2	4 991	2,9
Italie	1 616	13,5	12 856	7,4
Lettonie	83	0,7	1 796	1,0
Lituanie	200	1,7	2 743	1,6
Luxembourg (1)	2	0,0	131	0,1
Malte	12	0,1	11	0,0
Pays-Bas	71	0,6	1 872	1,1
Pologne	1 499	12,5	14 447	8,4
Portugal	304	2,5	3 668	2,1
République tchèque	23	0,2	3 484	2,0
Roumanie	3 724	31,1	13 306	7,7
Royaume-Uni	183	1,5	15 686	9,1
Slovaquie	24	0,2	1 896	1,1
Slovénie	74	0,6	483	0,3
Suède	70	0,6	3 066	1,8
Union Européenne à 28 (2)	11 989	100,0	172 920	100,0

(1) : données 2007.

(2) : données 2007 pour la Belgique et le Luxembourg.

Source : Commission Européenne : Eurostats

Si les usages agricoles de pesticides sont de loin les plus répandus, il n'en reste pas moins que les usages non agricoles représentent une part non négligeable des consommateurs. Ces usages non agricoles comprennent les usages domestiques, l'entretien des voiries... Peu

d'études font part des usages domestiques, le manque de données est donc important. Les principales données provenant d'une étude aux Etats-Unis mettent en évidence la présence de pesticides dans 74% des ménages, dont 56% d'entre eux utilisant des insecticides et 39% utilisant des herbicides (Grube et al., 2011). En France, une étude estime une répartition des tonnages utilisés en zone non agricole de 85% pour les particuliers, 10% pour les communes, 2% pour la SNCF, 2% pour les structures départementales et 1% de divers (Boulet, 2005).

Une enquête concernant l'usage domestique des pesticides nommée « Pesti'home » a débuté le 3 juillet 2014 et devrait nous en apprendre plus sur ces usages peu documentés.

Comme présenté dans la partie 1.2, certains pesticides sont persistants dans l'environnement et peuvent donc constituer une source de contamination non négligeable des divers compartiments de l'environnement.

1.4. *Phénomènes de contamination et impacts*

1.4.1. *Devenir des pesticides dans l'environnement*

C'est avec la parution du livre *Silent Spring* (Carson, 1962), que les préoccupations du grand public concernant l'impact des pesticides sur l'environnement ont émergé. Il y était en effet question des treize substances actives ayant le plus d'effets sur la mortalité d'oiseaux pêcheurs. Se sont donc posées les questions des divers mécanismes de transfert qui entraient en compte dans la contamination de ces eaux.

Comme on a pu le voir précédemment, il existe de très nombreux pesticides ; eux-mêmes caractérisés par des paramètres physico-chimiques différents (polarité, solubilité etc.). Ce sont ces mêmes caractéristiques qui multiplient les possibilités de voies de contamination des divers compartiments de l'environnement. Ainsi, les molécules à caractère hydrosoluble présentent, par exemple, le risque le plus élevé en termes de transfert car il va pouvoir y avoir contamination directe par des phénomènes de lessivage des sols, d'infiltration et de ruissellement (Andreu et Picó, 2004).

La contamination est régie par des phénomènes de transfert et de dégradation des pesticides. On distingue ainsi des contaminations directes et indirectes. Si l'on suit les chemins que peut suivre un pesticide, on peut décrire plusieurs étapes.

Le pesticide va dans un premier temps être épandu. Lors de l'épandage, la contamination peut être directe (par absorption et adsorption) ou indirecte (dispersion des gouttelettes rejetées lors de l'application). Le pesticide va ensuite pouvoir être transféré de manière indirecte dans les divers compartiments de l'environnement par plusieurs phénomènes (corrélés en majorité aux conditions climatiques mais aussi à l'intervention humaine) : volatilisation, ruissellement, lessivage des sols, récolte. Une fois le pesticide introduit dans le milieu, trois types de dégradation peuvent avoir lieu : la photodégradation, la biodégradation et la dégradation chimique.

On peut schématiser les divers phénomènes de transfert et de dégradation qui vont être à la base du risque environnemental par la Figure 8 :

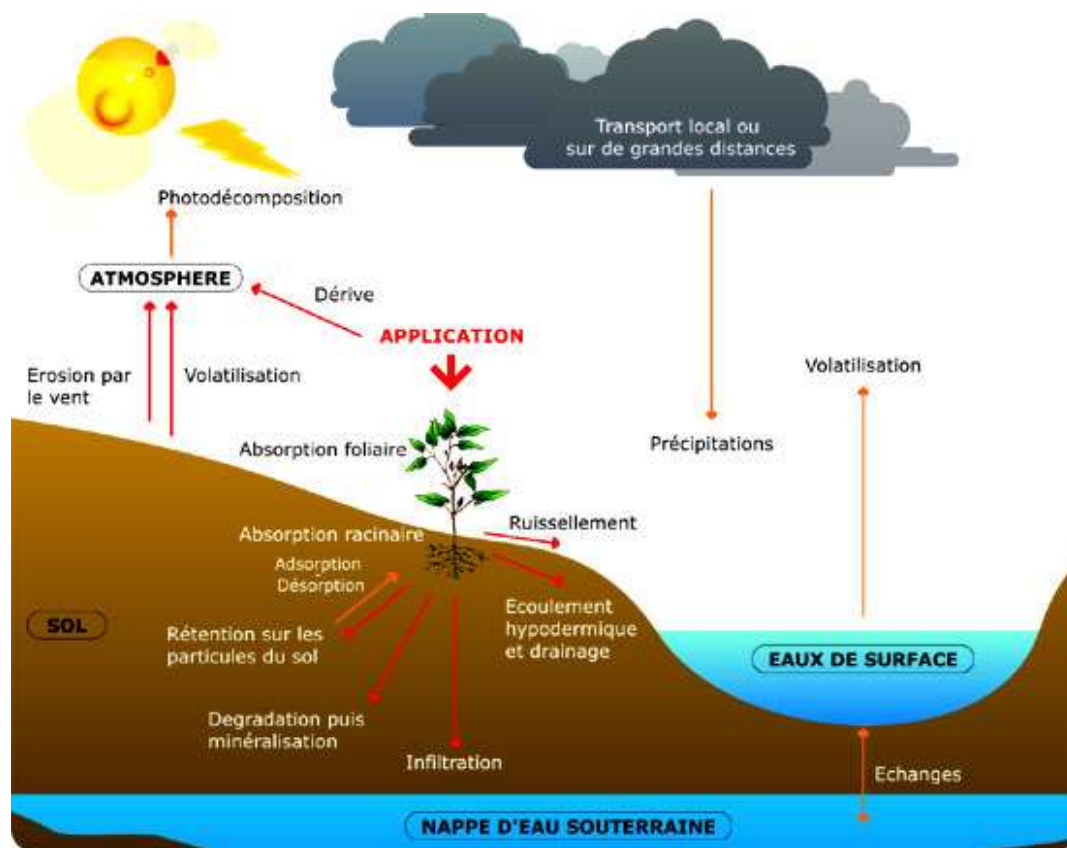


Figure 8 : Devenir des pesticides dans l'environnement (Conseil Général des Pyrénées Orientales)

En s'attardant de plus près sur chacun des processus mis en jeu, on peut voir l'importance de considérer, outre le pesticide en lui-même, les propriétés physico-chimiques des sols et les conditions climatiques. On peut ainsi noter les caractéristiques suivantes associées à chacun des processus :

- ***Adsorption : fixation du pesticide à la surface du sol***

La quantité de pesticides adsorbée est liée à l'humidité ambiante ; elle est pesticide et sol dépendante (pH et texture du sol). En effet, les pesticides seront fortement adsorbés à la surface des sols argileux et des sols riches en matière organique tandis qu'ils ne seront que peu voire pas adsorbés à la surface des sols sableux.

- ***Volatilisation : passage en phase gazeuse***

Les pesticides se volatilisent rapidement dans les sols humides et sableux. Les conditions climatiques ont également un impact : par temps chaud, sec ou venteux, la volatilisation augmente.

- ***Dispersion des gouttelettes rejetées lors de l'application des pesticides : mouvement des pesticides en suspension dans l'air***

Elle est impactée par divers paramètres :

- La taille des gouttelettes : plus elles sont petites, plus elles se dispersent facilement ;
- La vitesse du vent : plus le vent est fort, plus il y a de dispersion ;
- La distance de pulvérisation : plus la distance entre les buses de pulvérisation et le feuillage est grande, plus les gouttelettes peuvent être déviées de leur trajectoire par le vent.

La dispersion peut affecter des champs sensibles à proximité ou peut contaminer un champ prêt à être récolté. Elle peut en outre avoir des conséquences sur l'Homme, les animaux et insectes pollinisateurs.

- ***Ruissellement : écoulement des eaux à la surface des sols***

Les pesticides se retrouvent soit dans l'eau soit liés au sol sous l'effet de l'érosion. Le ruissellement peut se produire lorsque le sol est arrosé en excès.

La quantité de pesticides qui ruisselle dépend de l'inclinaison, de la texture, et de l'humidité du sol mais aussi du pesticide utilisé ainsi que de la fréquence et force des événements pluvieux. Le ruissellement est important lorsqu'il pleut fortement juste après l'application.

- ***Lessivage des sols : transport des pesticides à travers le sol sous l'effet de l'écoulement des eaux d'infiltration***

Les caractéristiques qui influent sur la contamination des eaux souterraines *via* le lessivage des sols sont résumées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques des pesticides, de l'eau et du sol influant sur la contamination des eaux souterraines

	Risque de contamination de la nappe	
	BAS	ÉLEVÉ
	Caractéristiques du pesticide	
Solubilité dans l'eau	Faible	Élevée
Adsorption par le sol	Élevée	Faible
Persistance	Faible	Élevée
Caractéristiques du sol		
Texture	Argile fine	Sable grossier
Quantité de matière organique	Élevée	Faible
Macropores	Peu, petits	Nombreux, larges
Profondeur jusqu'à la nappe	Élevée (30m et plus)	Faible (6m et moins)
Volume d'eau		
Irrigation / pluie	Petits volumes, occasionnels	Gros volumes, intervalles fréquents

Source : D'après McBride (1989)

- **Dégradation par les microorganismes (bactéries, champignons...) :**

La dégradation va augmenter lorsque les températures sont élevées, le pH du sol favorable, le taux d'oxygène et d'humidité adéquats et le sol fertile (c'est-à-dire un sol possédant une structure et une profondeur qui permettent aux plantes de développer leurs racines, retenir l'humidité et évacuer l'eau en excès ; mais aussi une composition qui permet un bon approvisionnement en éléments nutritifs, oligo-éléments et eau).

- **Dégradation chimique : dégradation par réactions chimiques dans le sol**

Le nombre et le type de réactions chimiques qui peuvent se produire dépendent du degré de liaison du pesticide avec le sol, de la température du sol, du pH (beaucoup de pesticides, et particulièrement les organophosphorés, se dégradent plus vite dans des sols alcalins), du taux d'humidité.

- **Photodégradation : dégradation par la lumière**

Elle dépend de l'intensité de rayonnement, de la longueur d'exposition et des propriétés du pesticide. Les pesticides appliqués sur feuillage sont plus exposés au soleil que ceux appliqués dans le sol. Les pesticides peuvent se dégrader plus vite sous serre plastique que sous serre en verre car le verre filtre plus les ultra-violets.

1.4.2. Paramètres gouvernant le devenir des pesticides

Le devenir des pesticides dans l'environnement dépend d'une part des propriétés de ces composés et d'autre part des propriétés des compartiments eau, air et sol.

Le comportement d'un pesticide sera ainsi caractérisé par ses propriétés physico-chimiques et chimiques : solubilité dans l'eau S_w , temps de demi-vie DT_{50} , coefficient de partage carbone organique/eau K_{oc} , pression de vapeur (P_{vap}), constante de Henry K_H (Annexe I)...

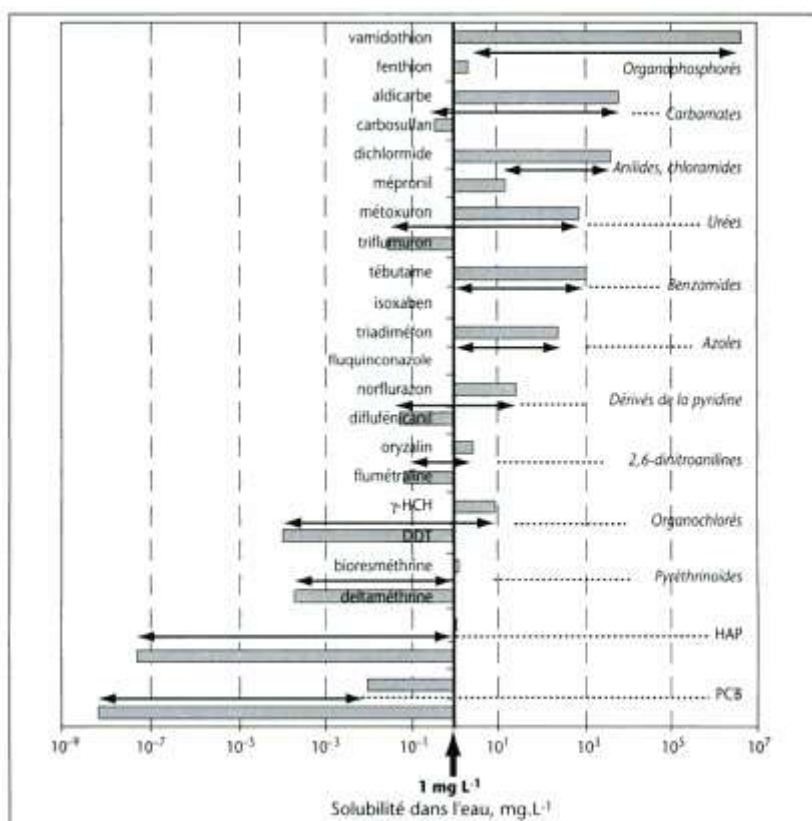
La solubilité dans l'eau d'un pesticide traduit son caractère plus ou moins hydrophile et conditionne son transport dans le compartiment eau. Plusieurs paramètres peuvent avoir une influence sur cette solubilité : la structure du pesticide, la composition chimique de la phase liquide (pH, sels inorganiques et composés organiques dissous) et la température.

La structure d'un pesticide indique sa polarité ; or, si une molécule a une polarité identique à celle de l'eau, la solubilité en sera favorisée (Zumdahl, 1998) et l'adsorption par les sols en sera diminuée.

Le caractère ionisable d'un pesticide est une propriété chimique clé dans sa dissolution et sa rétention dans les sols. Cela concerne les pesticides à groupements acides ou basiques caractérisés par leurs constantes de dissociation (pK_a). En effet, selon le pH des sols et les pK_a des pesticides, ces derniers peuvent se trouver sous diverses formes : neutre, cationique ou anionique. La rétention d'une molécule neutre ne sera pas affectée par le pH. En revanche, plus le pH du sol sera élevé, plus les pesticides cationiques seront retenus alors que les anioniques seront moins adsorbés (Sayen et Guillon, 2010). La présence d'autres composés organiques dissous peut impacter la solubilité des pesticides dans l'eau. Si la fraction volumique de composé organique est élevée, il peut jouer le rôle de co-solvant en s'associant à la partie hydrophobe du pesticide ; la solubilité dans l'eau du pesticide s'en trouve alors améliorée (Calvet et al., 2005).

L'augmentation de la température peut influencer la solubilité d'un pesticide selon son état physique : s'il est sous forme liquide ou solide, S_w augmente ; sous forme gazeuse, S_w diminue.

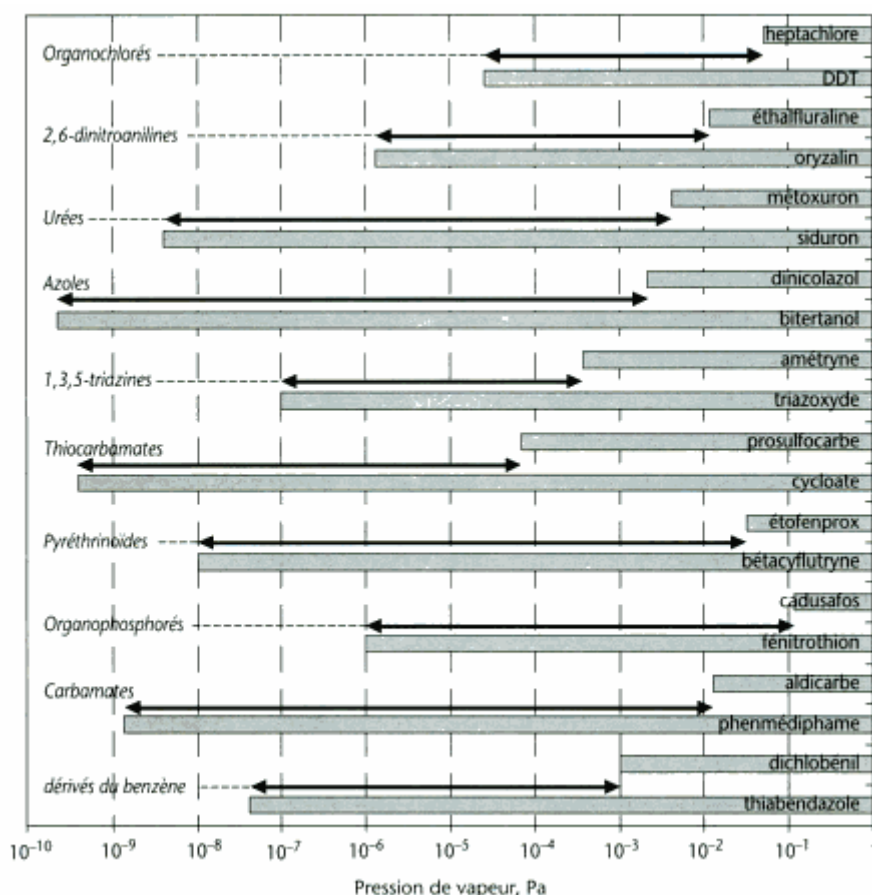
Le domaine de solubilité des pesticides dans l'eau s'étend de 10^{-4} à 10^7 mg/L. La Figure 9 présente les gammes de solubilités des plus grandes familles de pesticides en parallèle avec celles des PolyChloroBiphényles (PCB) et des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).



Echelle logarithmique ; les doubles flèches indiquent les gammes de S_w pour chaque famille présentée ; les pesticides présentant les valeurs les plus extrêmes de chaque famille sont indiqués ; la valeur de 1mg/L est placée comme repère : les pesticides dont S_w est inférieure peuvent être considérés comme peu solubles dans l'eau.

Figure 9 : Gammes de solubilité dans l'eau des pesticides (British Crop Protection Council, 1995)

La pression de vapeur est un facteur important de la volatilisation : c'est la pression sous laquelle, à une température donnée, un liquide se vaporise ou un solide se sublime. Généralement, plus P_{vap} sera élevée plus les flux de volatilisation à partir du sol seront importants mais ce n'est pas une vérité générale (Bedos et al., 2002). Le domaine de pression de vapeur des pesticides s'étend de 10^{-10} à 1Pa ; les principales familles sont présentées Figure 10. Les pesticides sont généralement considérés comme semi-volatils ($P_{vap} > 10^{-2}$ Pa) et nécessitent ainsi des précautions d'emploi particulières.



Echelle logarithmique ; les doubles flèches indiquent les gammes de P_{vap} pour chaque famille présentée ; les pesticides présentant les valeurs les plus extrêmes de chaque famille sont indiqués

Figure 10 : Gamme de pression de vapeur des pesticides (Calvet et al., 2005)

La constante de Henry, indicateur de volatilisation plus adapté que P_{vap} , correspond au rapport de P_{vap} sur S_w . Plus le K_H est élevé plus le pesticide se volatilise facilement. Les pesticides ayant un $K_H \gg 10^{-5} \text{ Pa.m}^3/\text{mole}$ seront considérés comme très volatils (Calvet, 2003).

Le coefficient K_{oc} , utilisé pour les composés neutres, fait état de l'adsorption des molécules sur les matières organiques du sol : c'est un coefficient standardisé par rapport à la teneur en carbone organique du sol. Il rend compte de manière qualitative de la quantité de pesticide biodisponible dans la solution du sol ; c'est-à-dire ce qui peut être dégradé biologiquement ou transféré *via* la circulation de l'eau. La valeur de K_{oc} sera d'autant plus élevée que le pesticide sera adsorbé par les colloïdes du sol et ainsi moins mobilisable dans les eaux.

La variabilité observée sur le K_{oc} d'un même composé fait de cette constante un outil à utiliser avec précaution (Wauchope et al., 2002). La valeur de K_{oc} peut se déterminer grâce au tracé d'isothermes d'adsorption (modèles empiriques de Freundlich) mais ne sera réellement représentative que sous certaines conditions (Cheng, 1990) :

- L'adsorption est réversible, à l'équilibre, et est limitée à la composante organique du sol,
- Le carbone organique du sol a un comportement adsorbant constant,
- L'isotherme d'adsorption est linéaire et indépendant de la concentration en phase dissoute.

L'utilisation du K_{oc} pour les pesticides ioniques est plus hasardeuse car leur adsorption n'est pas toujours liée au carbone organique. Toutefois, selon la nature du sol et des molécules, des comportements d'absorption et des tendances se dégagent (Barriuso et Calvet, 1992):

- Les sols riches en matière organique adsorbent les pesticides neutres en grande quantité *via* des interactions polaires et des interactions hydrophobes,
- Les sols à fort taux de minéraux argileux et de matière organique adsorbent fortement les pesticides cationiques *via* des échanges de cations et des phénomènes de complexation,
- Les sols riches en oxydes et hydroxydes métalliques adsorbent fortement les pesticides anioniques *via* des échanges d'anions et des phénomènes de complexation.

Le K_{oc} et le coefficient de partage octanol/eau K_{ow} d'une molécule sont étroitement liés. En effet, une relation entre ces deux paramètres a été établie pour estimer le K_{oc} (Mulligan et al., 2010) : $\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0,21$.

Le K_{ow} d'une molécule est le rapport de ses concentrations à l'équilibre dans une phase organique (l'octanol) et l'eau. Il représente la capacité de bioaccumulation d'une molécule (Katagi, 2010) : une molécule avec un $\log K_{ow} > 3$ représente un risque de bioaccumulation (Andral, 1996). Plus le K_{ow} est grand, plus la molécule est hydrophobe (sa solubilité dans l'eau est donc faible), plus elle a d'affinité pour la matière organique du sol et plus le K_{oc} est élevé. Les valeurs de K_{ow} des pesticides varient de 10^{-2} à 10^6 ; une même famille de pesticide pouvant couvrir une large gamme de K_{ow} .

Les pesticides contenus dans le sol sont généralement dégradés par des processus biologiques ou chimiques qui aboutissent à leur minéralisation ou à la formation de métabolites. L'étude de ces phénomènes en laboratoire permet d'identifier les métabolites et les schémas de dégradation. La vitesse de dégradation d'un composé est alors estimée au travers du temps de demi-vie DT50 (temps nécessaire à la dissipation de 50% du composé étudié). Ce dernier indique la persistance du composé dans le sol (Girard et al., 2011) et dépend de plusieurs facteurs : le type de sol, l'humidité, la température et le pH (Bonmatin et al., 2015). Les

valeurs de DT50 des pesticides s'étendent de quelques jours à quelques mois (Barriuso et al., 1996).

De nombreuses études ont été conduites pour comprendre et mieux appréhender les phénomènes de transfert des pesticides à l'échelle du bassin versant. Cela nécessite de maîtriser plusieurs domaines tels que l'analyse chimique de traces, la chimie de l'atmosphère, l'hydrologie, l'agronomie, la physico-chimie des transferts d'eau et de polluants dans ou sur le sol ... Deux approches indissociables sont utilisées pour mener à bien ces études : l'observation et, la modélisation numérique (système préventif) de la présence et de la distribution des pesticides et de leurs métabolites dans les milieux.

La collecte de données est une étape coûteuse en temps et en argent mais nécessaire à la mise en place et la validation de modèles de transfert des pesticides. L'élaboration d'un modèle passe par le choix des disciplines à aborder pour atteindre les objectifs que l'on se fixe dans un domaine de validité donné. Les questions étant : Qui seront les utilisateurs ? Quels objectifs visent-ils et quelles seront les sorties du modèles qui permettront d'y répondre ? Quelles données seront nécessaires ? A quelle échelle se placer (quelles voies de transfert, quelle durée de simulation...) ?

Voici deux exemples de modèles développés ces dernières années :

- Le modèle SWAT (Soil and Water Assessment Tool)(Neitsch et al., 2002)à base physique, semi-distribué, intègre un modèle hydrologique et agronomique. Il permet la simulation des débits ; flux de matière en suspension, nitrates et pesticides (dissous et particulaire) du bassin versant vers les eaux de surface. Il utilise pour cela les données caractéristiques du bassin versant (sol, pratiques agricoles...) et les conditions climatiques (précipitations, évapotranspiration). Ce modèle a notamment été utilisé dans le projet Aguaflash Interreg SUDOE (Sud-Ouest Européen) 2009-2012 dont le but était d'évaluer les risques de dégradation de la qualité des eaux, lors d'épisodes de crues, dans les bassins versants agricoles de SUDOE (Boithias, 2012).
- Le modèle SACADEAU (Système d'Acquisition de Connaissances pour l'Aide à la Décision sur la qualité de l'EAU) permet d'évaluer la contamination des eaux de surface liée au désherbage chimique des cultures, à l'exutoire de bassins versants de taille moyenne. Ce modèle a été développé dans le cadre du projet portant le même nom (Tortrat, 2005).

1.4.3. Impacts sur les êtres vivants

Les pesticides et leurs produits de dégradation appelés métabolites (parfois plus toxiques que la molécule mère dont ils sont issus (Andreu et Picó, 2004)) nuisent à l'environnement du fait de leur impact sur les êtres vivants.

En effet, plusieurs voies de contamination sont possibles. La contamination peut se faire par voie directe (absorption, ingestion, respiration, voie cutanée) ou indirecte (par le biais d'un organisme déjà contaminé, etc.).

On va distinguer les effets aigus des effets chroniques.

Les effets aigus vont se manifester tout de suite après une exposition importante aux pesticides (celle –ci étant, de manière générale, due à une erreur de manipulation du produit). Des mortalités massives des êtres vivants du milieu affecté sont alors constatées.

Les effets chroniques vont, comme leur nom l'indique, s'exprimer sur une longue période d'exposition. Ils s'observent sur les différents niveaux d'organisation biologique (individus, populations, communautés ou écosystèmes). On observe alors les effets suivants :

- La raréfaction des espèces voire leur disparition (Schmitz et al., 2014) : rappelons l'interdiction du Cruiser OCR (arrêté du 24 juillet 2012) , utilisé pour traiter les champs de colza, et soupçonné de perturber l'orientation des abeilles et par la même leur capacité à retrouver leur ruche et ainsi participer à leur mortalité (Van der Sluijs et al., 2013) ;
- L'apparition d'espèces « pollutolérantes » et d'une dominance d'espèces inhérente à ce phénomène (Givaudan et al., 2014) ;
- L'altération de processus écologiques tels que la dégradation de matière organique, la production primaire (Schäfer et al., 2012) ;
- La diminution de la diversité ;
- L'immunotoxicité : c'est-à-dire les effets délétères provoqués par un xénobiotique, en l'occurrence un pesticide, sur le système immunitaire. Les effets peuvent être soit immunosuppresseurs (et favorisent ainsi les infections et tumeurs) soit immunostimulateurs (favorise les allergies, etc...). Il a été par exemple constaté que les nouveaux nés et jeunes enfants Inuits du nord du Canada souffrent plus de maladies infectieuses liées à une déficience immunitaire (otites, infections pulmonaires) que les autres enfants européens et américains. Cela a été imputé à une exposition prénatale aux organochlorés due à des phénomènes de bioaccumulation

(absorption et accumulation de composés organiques dans les tissus jusqu'à atteindre des concentrations plus élevées que dans l'environnement immédiat) dans les poissons à la base de leur alimentation (Dewailly et al., 2000) ;

- La bioamplification : c'est-à-dire l'augmentation cumulative des concentrations d'un contaminant persistant au fur et à mesure que l'on monte dans la chaîne trophique.
- Des perturbations des cycles de reproduction et diverses pathologies résultant de l'exposition à des perturbateurs endocriniens (comme les pesticides organochlorés) : pathologies touchant les organes sexuels, altérations de la fertilité, développements anormaux de fœtus, puberté précoce, diabète, cancers, problèmes neurologiques...(Overgaard et al., 2013)

Si les animaux sont touchés, l'Homme l'est également *via* les mêmes voies d'exposition. Les effets aigus observés chez l'Homme vont de la simple irritation cutanée à la mort suite à une absorption importante (brûlures chimiques, lésions cutanées, céphalées, troubles digestifs et hépatiques, etc.). Les personnes les plus touchées par les effets aigus sont les agriculteurs qui y sont directement exposés lors de l'épandage. D'après l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), il y aurait chaque année dans le monde pas moins d'un million d'empoisonnements graves dont 220 000 entraînant un décès (OMS, 1990). Si on s'intéresse au cas de la France, d'après une enquête menée en 2004 par la Mutualité Sociale Agricole (MSA), 195 cas d'intoxication ont été recensés ; les coupables étant des insecticides (33%), des fongicides (31%) et des herbicides (24%).

Les effets chroniques constatés sont de plusieurs ordres :

- Les cancers : Les enfants semblent plus enclins que les adultes à contracter des cancers tels que la leucémie et les cancers du cerveau. Une relation entre exposition professionnelle des parents et apparition d'un cancer du cerveau chez l'enfant a été établie (Tron et al., 2001) ;
- Les troubles neurologiques et comportementaux comme la maladie de Parkinson (Elbaz et al., 2009) ;
- Les effets sur la reproduction : infertilité masculine, mort fœtale, prématurité et hypotrophie, malformation congénitale. L'effet des pesticides sur la reproduction reste toutefois encore mal connu notamment en ce qui concerne les mécanismes d'action mis en jeu ;
- Allergies : allergies alimentaires, rhinites allergiques ... (Jerschow et al., 2012)

Faire des suivis des contaminations en pesticides est donc important pour évaluer les risques encourus.

1.5. Etat de la contamination des masses d'eau en France

Les masses d'eau servent d'unité d'évaluation de la qualité des eaux de la directive cadre eau (Parlement Européen, 2000 ; Ministre de l'Ecologie et du Développement Durable, 2005 ; Direction générale de l'aménagement du logement et de la nature et al., 2012). Cinq types de masses d'eau sont répertoriés :

- cours d'eau, plans d'eau, masses d'eau de transition (estuaire) et côtières : ce sont les masses d'eau de surface. Elle représente 95% des masses d'eau.
- masses d'eaux souterraines.

La présence de micropolluants au sein des différentes masses d'eaux fait l'objet d'un suivi régulier. Le dernier rapport (Dubois et Lacouture, 2011) met en avant les résultats obtenus sur la période 2007 – 2009. Cependant, des résultats sur l'état de la contamination en pesticides en 2011 sont disponibles pour les cours d'eau (Commissariat général au développement durable, 2013) et les eaux souterraines.

1.5.1. Etat de la contamination des cours d'eau

En 2011, la présence de pesticides a été recherchée dans les cours d'eau de France métropolitaine (les herbicides y sont plus particulièrement ciblés) et des départements d'outre-mer DOM où les insecticides sont les pesticides les plus recherchés. Sur les 2360 points de mesure, on dénombre la présence d'au moins un pesticide dans 93% des stations de France métropolitaine et des disparités au sein des différents DOM (Martinique, Guadeloupe et île de la Réunion environ 85% alors que la Guyane et Mayotte peu impactées par la présence des pesticides en 2010 n'ont pas été suivies en 2011). La contamination observée concerne une plus grande diversité de composés avec 19% des stations en France métropolitaine et 5% des stations dans les DOM présentant plus de 20 pesticides différents quantifiés au moins une fois dans l'année (Figure 11).

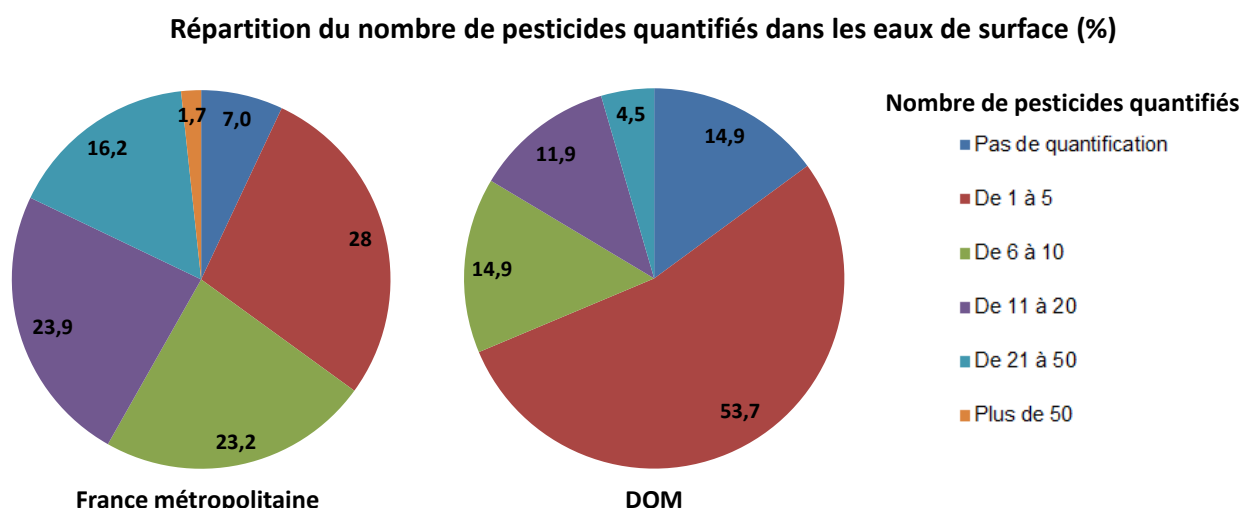


Figure 11 : Répartition des pesticides quantifiés dans les stations de suivi des cours d'eau (d'après les données du site <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr>)

Si on s'attarde sur les taux observés, la majorité des stations (environ 70%) présentent une concentration totale moyenne en pesticides inférieure à $0,5\mu\text{g.l}^{-1}$. Les zones les plus contaminées (concentration supérieure à $0,5\mu\text{g.l}^{-1}$) sont en adéquation avec les zones de cultures céréalières, maïsicultures et viticulture en France métropolitaine et les zones maraîchères dans les DOM. Seuls 17 points de mesure dépassent des concentrations supérieures à $5\mu\text{g.l}^{-1}$; ce sont les zones de grande culture du nord de la France, du bassin parisien et du sud-ouest (Figure 12).

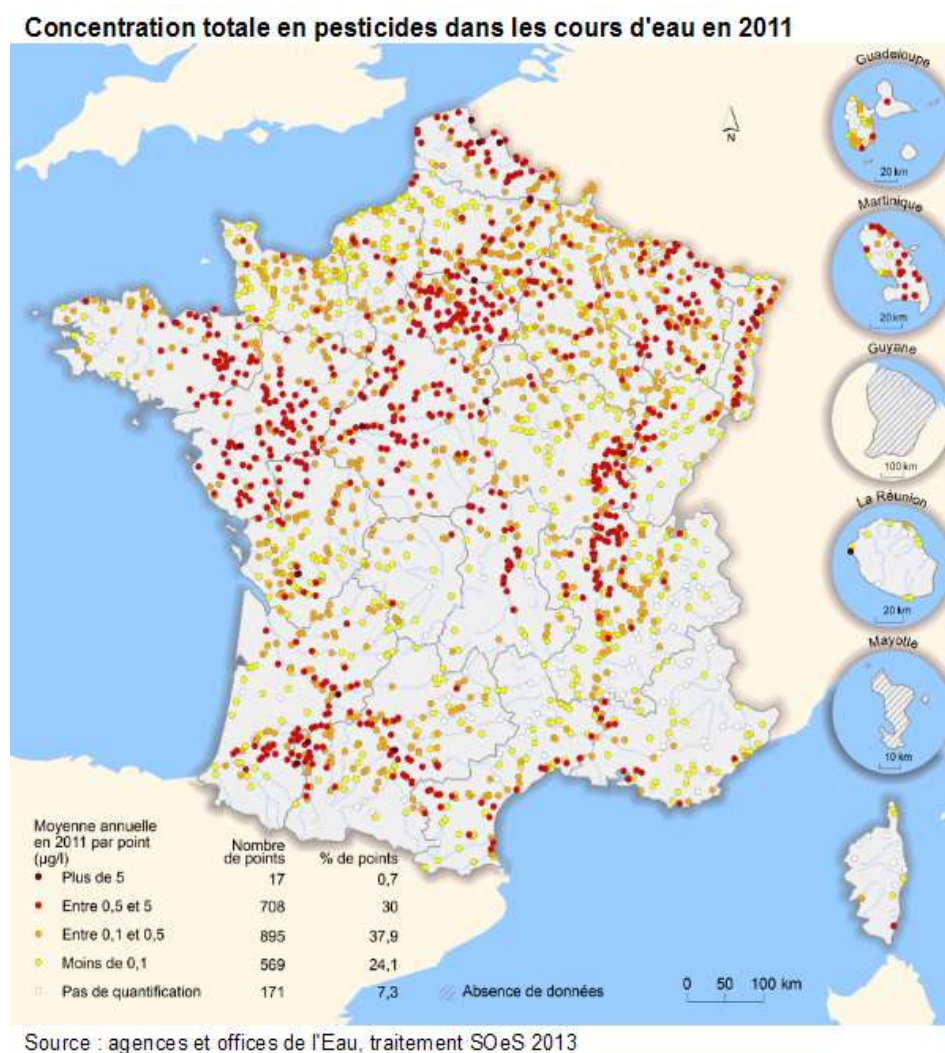


Figure 12 : Concentrations totales en pesticides dans les cours d'eau

Les pesticides les plus quantifiés dans les eaux métropolitaines sont des herbicides ou leurs métabolites. Comme chaque année depuis 2007, l'AMPA (acide aminométhylphosphonique) est la molécule la plus détectée (60% des analyses le décèlent) juste devant sa molécule mère, le glyphosate et un autre métabolite l'atrazine-déséthyle. On note également que parmi les molécules détectées, trois sont interdites (atrazine, diuron, métolachlore). Il est toutefois à noter que le métolachlore a été remplacé par un de ses isomères, le S-métolachlore (autorisé), et que les molécules ne sont parfois pas dissociées lors des analyses en laboratoire.

Pour les DOM, la molécule la plus quantifiée est la chlordécone interdite depuis 1993 (74% des analyses le décèlent) suivie de son métabolite la 5b-hydro chlordécone et du β -hexachlorocyclohexane lui aussi interdit (Figure 13).

Pour évaluer l'état des cours d'eau, des normes de qualité environnementales (NQE) ont été mises en place par les instances européennes et nationales et concernent 18 pesticides. Seuls 4% des points suivis en métropole dépassent les NQE pour au moins un de ces pesticides. En revanche, les dépassements sont très importants pour les DOM (74% en Martinique, 16% en Guadeloupe) et sont majoritairement imputables à la chlordécone.

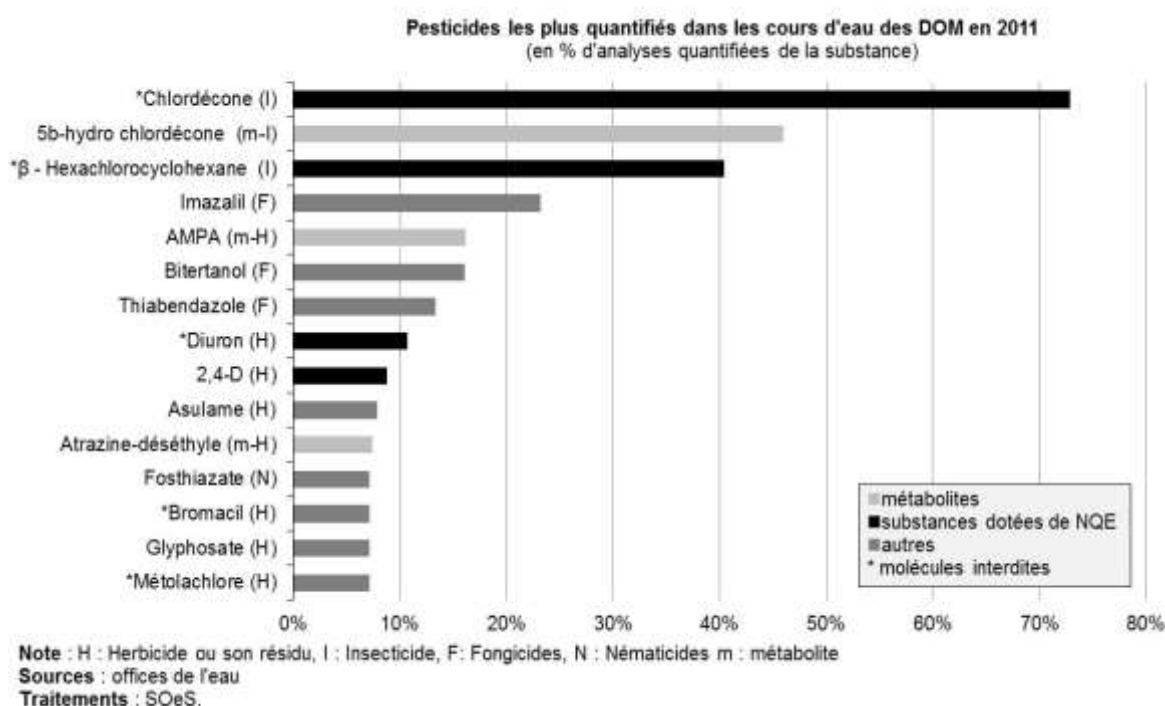


Figure 13 : Pesticides les plus quantifiés dans les cours d'eau français (Ministère de l'Ecologie du Développement durable et de l'Energie, 2012)

Les cours d'eau sont donc globalement impactés par la pollution en pesticides.

1.5.2. *Etat de la contamination des plans d'eau*

Entre 2007 et 2009, la présence de 485 pesticides a été recherchée sur 204 stations de suivi (202 en France métropolitaine et 2 sur l'île de la Réunion). La présence d'au moins un pesticide est constatée sur près de 75% des points de suivi. Cependant, les niveaux de quantification sont moins importants que dans les cours d'eau (20% au maximum) ; dans les zones euphotiques (où se produisent la photosynthèse), seuls 18% des pesticides analysés sont quantifiés.

Les pesticides (ou leurs métabolites) les plus quantifiés dans les plans d'eau français font tous partie de la famille des herbicides.

1.5.3. *Etat de la contamination des eaux souterraines*

En 2011, la présence de 599 pesticides a été recherchée dans les eaux souterraines françaises (597 en métropole et 182 dans les DOM). Le suivi effectué sur 1922 points (1862 en métropole et 60 dans les DOM) a montré la présence d'au moins un pesticide sur 63% des eaux métropolitaines et 57% des eaux dans les DOM. Que ce soit en métropole ou dans les DOM, une faible diversité des composés est observée avec 1 à 5 pesticides quantifiés dans la majorité des stations (Figure 14).

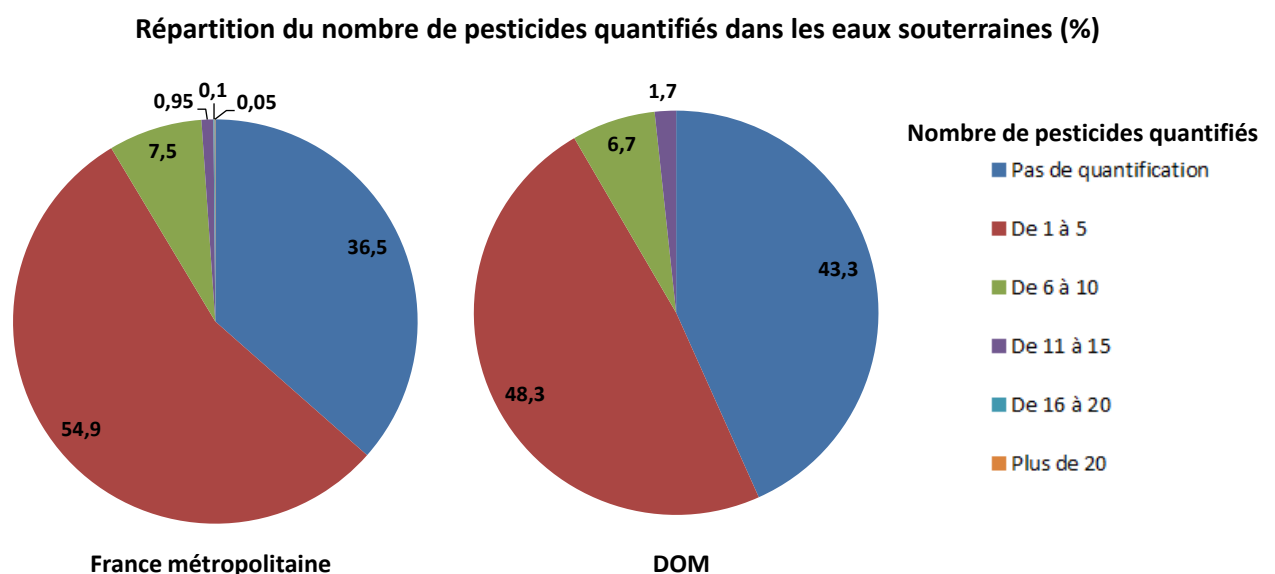


Figure 14 : Répartition des pesticides quantifiés dans les stations de suivi des eaux souterraines (d'après les données du site <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr>)

Pour la majorité des points de suivi, la concentration totale moyenne en pesticides n'excède pas $0,5\mu\text{g.l}^{-1}$ (59% des stations métropolitaines et 38% des stations dans les DOM). Les points de suivi ayant une concentration supérieure à $0,5\mu\text{g.l}^{-1}$ (soit 94 points de suivi) sont en majorité localisés dans le couloir rhodanien, en Poitou-Charentes, le long des cours d'eau d'Aquitaine et en Martinique (Figure 15).

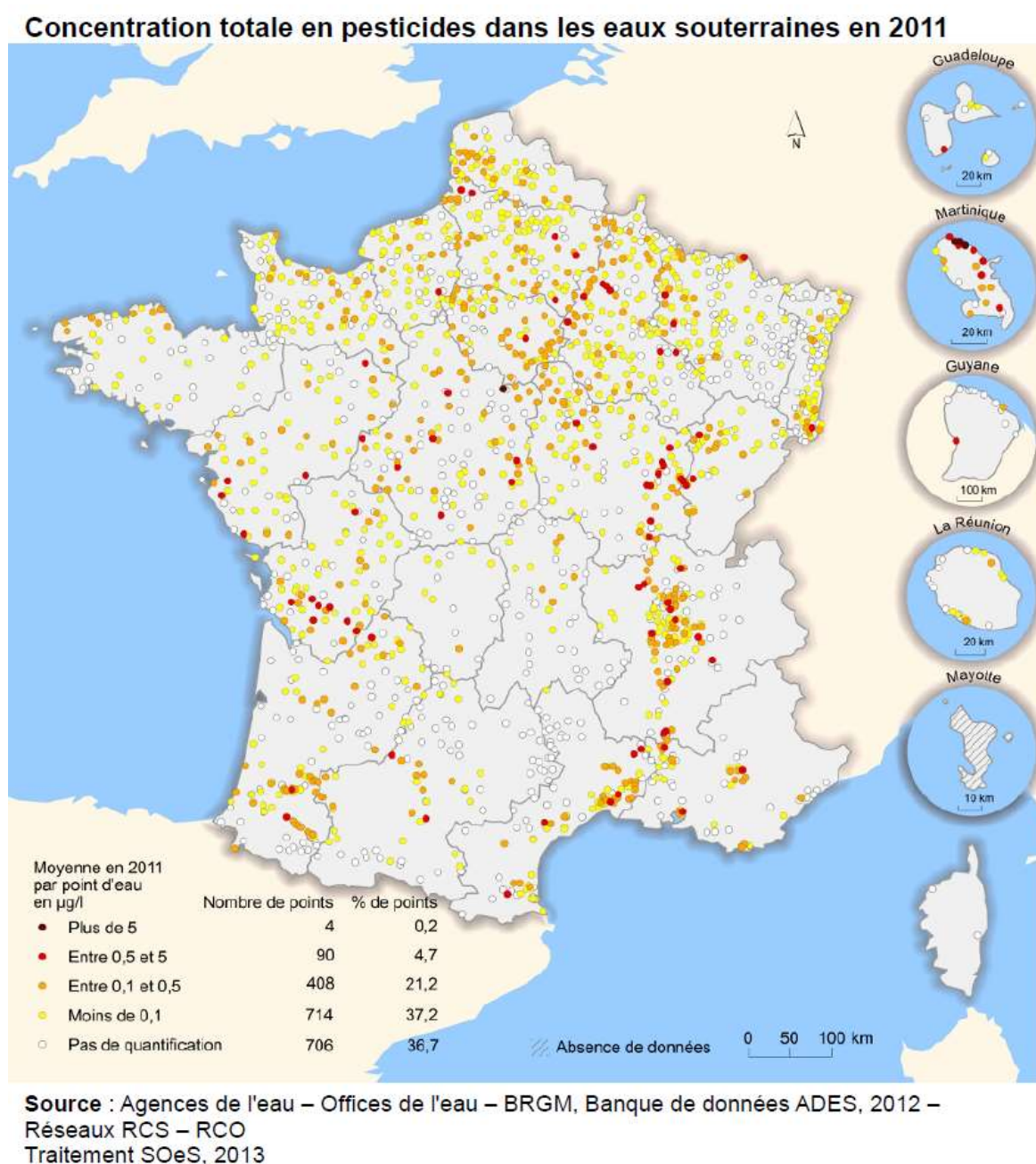


Figure 15 : Concentrations totales en pesticides dans les eaux souterraines

Les pesticides les plus quantifiés dans les eaux souterraines métropolitaines sont en grande majorité des herbicides interdits avant 2011 ou leurs métabolites. L'atrazine-déséthyle est la molécule la plus détectée (44% des analyses la décèlent) juste devant sa molécule mère, l'atrazine et un autre de ses métabolites la déisopropyle-déséthyle-atrazine (DEDIA).

Dans les DOM, les molécules les plus quantifiées sont d'usages variés mais les insecticides et leurs métabolites sont en tête avec le β - hexachlorocyclohexane (63%), la chlordécone et son métabolite la 5b-hydro chlordécone (Figure 16).

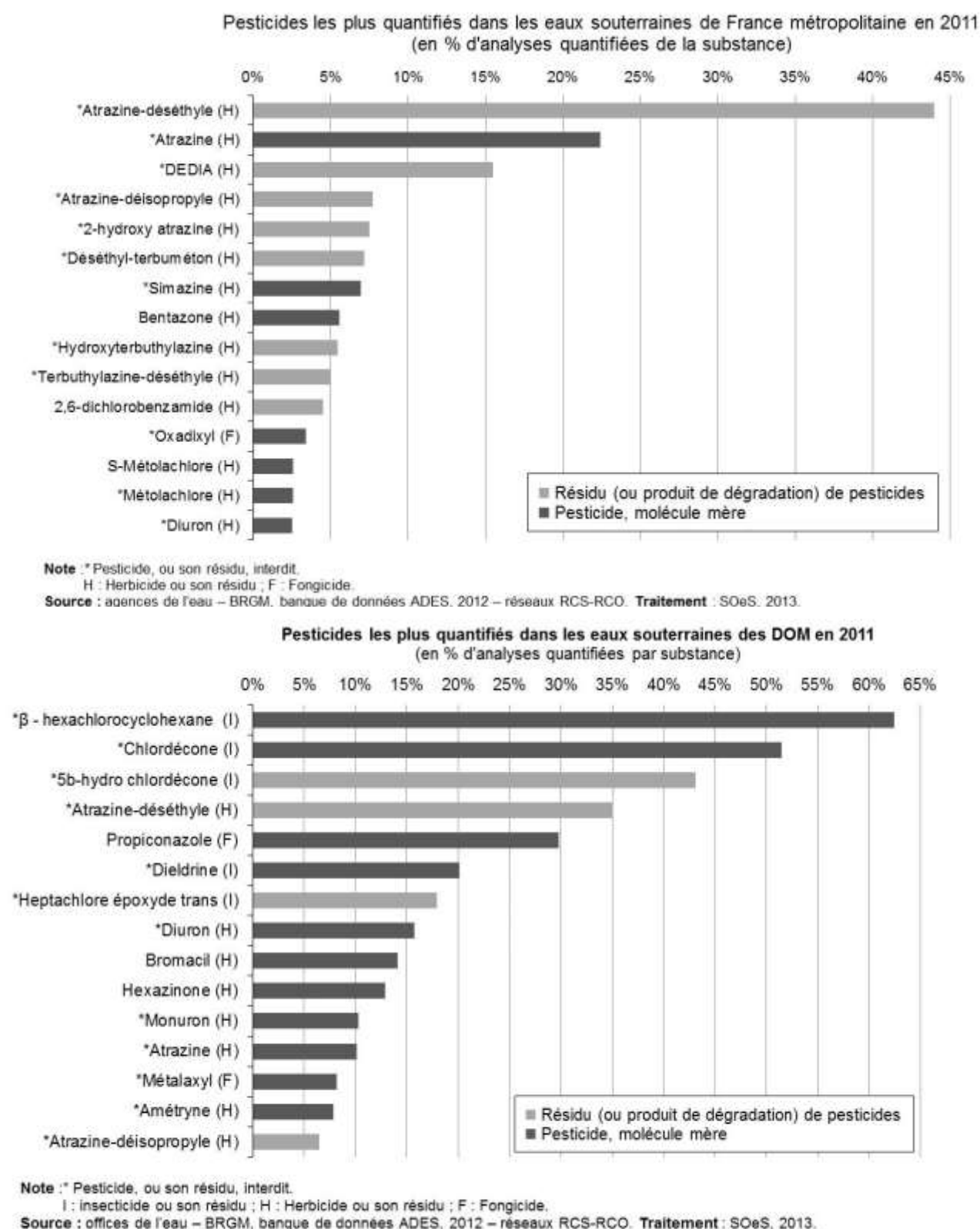


Figure 16 : Pesticides les plus quantifiés dans les eaux souterraines françaises

Pour préserver les cibles potentielles d'une exposition aux pesticides, il est impératif d'agir. C'est ce qui est fait *via* les différentes réglementations mises en place.

1.6. Aspects réglementaires

La réglementation concernant les pesticides se situe à différents niveaux : européen et national.

1.6.1. Réglementation européenne

De nombreux textes européens existent et réglementent la commercialisation et l'utilisation des pesticides et de leurs résidus.

1.6.1.1. Le règlement (CE) n°1107/2009

Ce texte, entré en vigueur le 14 juin 2011, concerne la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques. Il s'agit plus précisément des substances actives, des préparations phytopharmaceutiques mais aussi des phytoprotecteurs, synergistes, coformulants et adjuvants (Parlement Européen et Conseil de l'Union Européenne, 2009). Il remplace la directive 91/414/CEE et est ainsi directement applicable à l'ensemble des membres de l'Union Européenne (UE) puisqu'il s'agit d'un règlement et non plus d'une directive.

Ce règlement instaure une prise en compte de critères d'exclusion basés sur le danger et non plus l'évaluation du risque. Le but étant de renforcer la protection des Hommes, des animaux et de l'environnement tout en maintenant une compétitivité de l'agriculture communautaire notamment *via* une libre circulation et une disponibilité accrue des produits.

Pour cela, il est question d'harmoniser, de simplifier ainsi que de réduire les délais d'examen de dossiers des procédures engagées dans l'UE (système de trois zones géographiques : nord, centre et sud, La France se situant en zone sud).

Pour être autorisé, le phytopharmaceutique ne doit ni être classé en tant que CMR (Cancérogène Mutagène Reprotoxique) de catégorie 1A ou 1B ; ni être considéré comme étant un perturbateur endocrinien ; ni être identifié comme polluant organique persistant (POP) ; ni être persistant, bioaccumulable et toxique (PBT) ; ni être très persistant et très bioaccumulable.

Les substances qui présentent un risque élevé que ce soit pour l'Homme ou l'environnement sont examinées régulièrement (imidaclopride (Chahil et al., 2014), fipronil (Bhardwaj et al., 2012), etc.) dans le but de les remplacer par des produits contenant des substances actives moins dangereuses ou par des méthodes alternatives (études comparatives).

1.6.1.2. *La directive n°98/83/CEE du 3 novembre 1998*

Elle est relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine qu'elle définit comme étant :

- Des eaux destinées à la boisson, à la cuisson, à la préparation d'aliments ou à d'autres usages domestiques, quelle que soit leur origine et qu'elles soient fournies par un réseau de distribution, à partir d'un camion-citerne ou d'un bateau-citerne, en bouteilles ou en conteneurs ;
- Des eaux utilisées dans les entreprises alimentaires pour la fabrication, la transformation, la conservation ou la commercialisation de produits ou substances destinées à la consommation humaine.

Les eaux minérales naturelles reconnues comme telles et les eaux médicinales en sont exclues.

La directive établit un suivi de 46 paramètres pour assurer la qualité sanitaire des eaux concernées : des paramètres de santé (bactériologiques et chimiques) et des indicateurs de fonctionnement de l'installation. L'eau est considérée comme non potable lorsqu'au moins un pesticide (molécule mère et métabolites) est détecté à une concentration supérieure à 0,1 µg/l ou 0,03µg/l (pour l'adrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'heptachloroépoxyde). Le total des concentrations ne devant pas excéder 0,5 µg/l (Conseil de l'Union Européenne, 1998).

Il existe de nombreux autres textes de référence concernant la prévention des risques sanitaires et le contrôle des eaux destinées à la consommation humaine :

- Arrêté du 12/09/06 relatif à la mise sur le marché et à l'utilisation des produits phytopharmaceutiques (code rural)
- Le code de la santé publique *via* ses articles L.1321-1 à L.1321-10 et R.1321-1 à R.1321-63 concernant les eaux potables dont plusieurs arrêtés font partie :
 - arrêté du 25/11/ 03 relatif aux modalités de demande de dérogation
 - arrêté du 11/01/07 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine : il fixe des limites de qualité de 2µg/L par substances individuelles et 5µg/L pour le total des pesticides dans les eaux brutes souterraines ou superficielles
 - arrêté du 20/06/07 relatif au dossier de demande d'autorisation d'utilisation d'eau destinée à la consommation humaine
 - arrêté du 21/01/10 relatif au programme de prélèvements de d'analyse du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distribution

- instruction DGS/EA4/2010/424 du 09/12/10 relative à la gestion des risques sanitaires en cas de dépassement des limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine
- Circulaire DGS/DE/DERF n°2002-438 du 02/08/02 relative aux modalités de mise en œuvre de plans de gestion en vue de la restauration de la qualité des eaux brutes superficielles destinées à la consommation humaine

Ces textes (et particulièrement ceux du code de santé publique) mettent en place le programme d'analyses du contrôle sanitaire des eaux par les Agences Régionales de Santé (ARS) qui se doivent, par exemple, de promouvoir les bonnes pratiques à adopter par les utilisateurs de pesticides.

1.6.1.3. *La directive cadre européenne n°2000/60/CE du 23 octobre 2000*

La DCE a de multiples objectifs afin de préserver et restaurer les milieux aquatiques naturels (eaux superficielles et souterraines) ; le but visé étant d'arriver à un « bon état écologique et chimique » des eaux à l'échéance 2015 (Parlement Européen, 2000). Pour cela, la DCE (transposée en France par la loi n°2004-338 du 21 avril 2004 et le décret n°2005-475 du 16 mai 2005) applique les principes suivants :

- Un système de gestion par bassin hydrographique (regroupement de bassins versants) ;
- Des objectifs par « masse d'eau » ;
- Un planning avec une méthode de travail spécifique et des échéances à respecter ;
- Une analyse économique de la tarification de l'eau en prenant en compte les coûts environnementaux ;
- Une consultation régulière du public en vue d'être plus transparent sur la politique de l'eau.

Pour satisfaire à la DCE, le découpage en 6 bassins hydrographiques de la loi sur l'eau de 1964 a été actualisé en 2005 portant ce nombre à 12 (7 bassins métropolitains et 5 bassins d'outre-mer) certains étant intégrés dans des districts hydrographiques internationaux à l'échelle européenne (Figure 17).

À chacun de ces 12 bassins correspond un SDAGE (Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux). Celui-ci comprend un diagnostic des enjeux, des règles générales de bonne gestion, des objectifs à atteindre et un programme de mesures concrètes permettant effectivement d'atteindre les buts fixés.

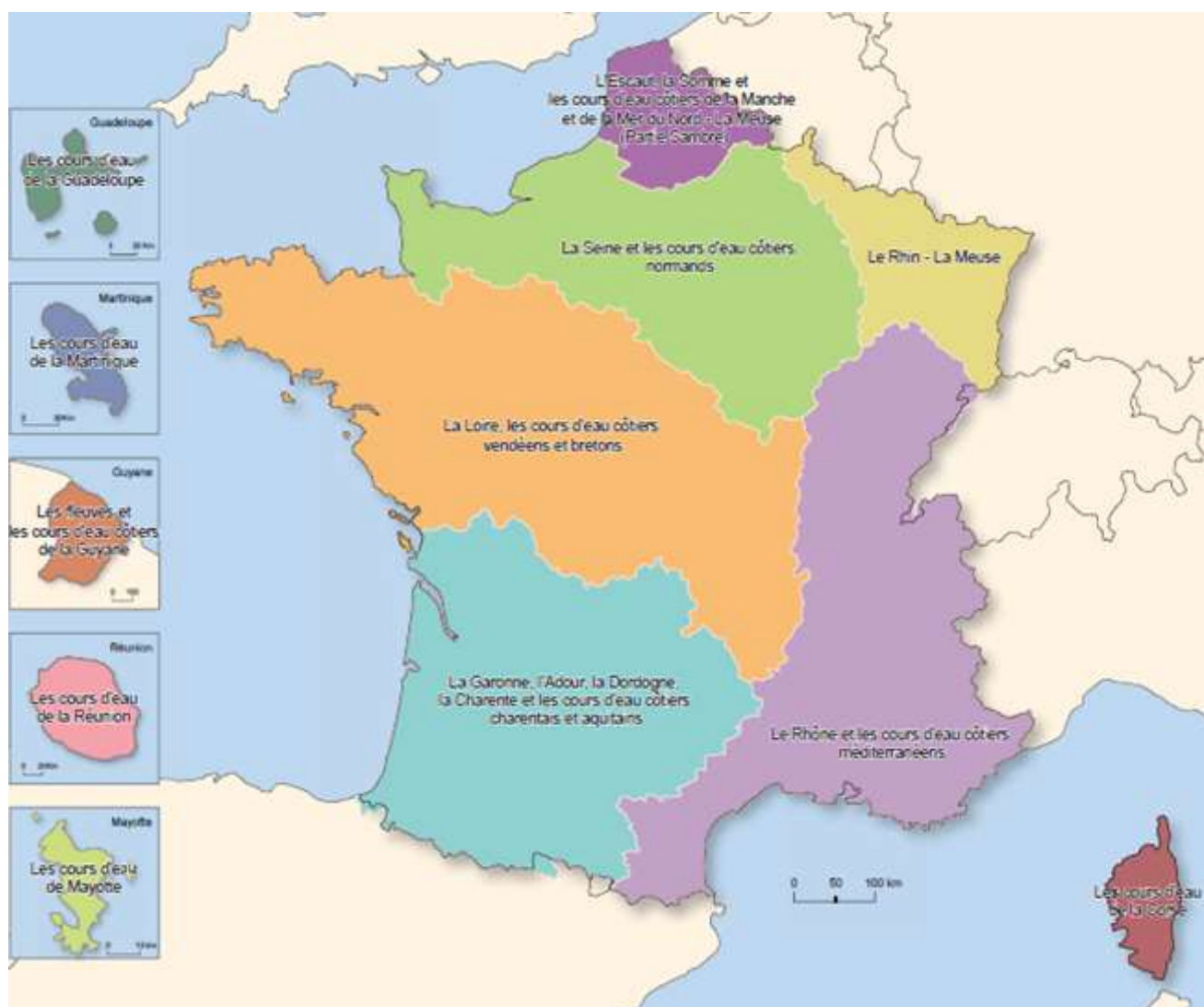


Figure 17 : Les 12 bassins hydrographiques français (site internet Eaufrance)

L'état chimique est dit « bon » lorsque les concentrations ne dépassent pas les limites fixées (Normes de Qualité Environnementales NQE). Ces valeurs ainsi que les objectifs de qualité sont ceux déjà fixés par la directive sur les substances dangereuses n° 76/464/CEE du 4 mai 1976. Cette dernière traite des pollutions engendrées par des substances dangereuses (liste de 132 substances toxiques dont 36 pesticides) déversées dans les eaux de la Communauté Européenne.

Révisée en 2013, la liste des 33 substances prioritaires (décision 2455/2001/CE du 20 novembre 2001 (Parlement Européen, 2001)) s'est agrandie avec l'arrivée de 12 nouveaux composés. Cela nous ramène aujourd'hui à 45 substances prioritaires (directive n°2013/39/UE du 12 août 2013 (Parlement Européen et Conseil de l'Union Européenne, 2013)). Parmi ces substances, on retrouve 24 pesticides dont certains sont interdits d'usage. Ces substances doivent faire l'objet de mesures de réductions des rejets, émissions ou pertes à l'échéance novembre 2021.

La DCE se décline en plusieurs grandes étapes :

- 2004 : État des lieux ;
- 2005 : Enquête publique sur l'état des lieux ;
- 2006 : Programme de surveillance de l'état des eaux ;
- 2008 : Enquête publique sur les SDAGE ;
- 2009 : Publication du premier plan de gestion et du programme de mesure et adoption des SDAGE révisée ;
- 2015 : Point sur l'atteinte des objectifs puis second plan de gestion et programme de mesure ;
- 2027 : Dernière échéance pour réalisation des objectifs fixés.

En 2010, la France a rendu compte à l'UE de l'application de la DCE. Les données traitaient d'une évaluation de l'état des eaux en 2009, d'une affectation d'objectifs à chaque masse d'eau considérée et d'une analyse des coûts nécessaires à la réalisation de ces objectifs.

La DCE a permis la mise en place de programmes de surveillance pour suivre l'état écologique et chimique des eaux au sein de chaque bassin hydrographique (article 8). Cela a conduit à la naissance de plusieurs réseaux de mesure à l'échelle des différents bassins versants. Les réseaux de contrôle de surveillance (RCS), de contrôle opérationnel (RCO) et de référence pérenne (RRP) sont les plus emblématiques.

Le RCS (mis en place en 2007) évalue l'état général des eaux et suit les changements à long terme d'origine naturelles ou induits par l'Homme. Ce réseau est constitué de sites pérennes répartis sur l'ensemble du territoire : 2057 stations qualitatives sur les eaux superficielles, 1785 stations qualitatives sur les eaux souterraines et 1685 stations quantitatives sur les eaux souterraines.

Le RCO (mis en place en 2009) est destiné aux masses d'eau qui n'atteindraient pas les objectifs fixés par la DCE pour 2015 (report ou dérogation). L'objectif est d'évaluer l'état de ces masses d'eau et de suivre leur évolution après la mise en place d'actions faites dans le cadre des programmes de mesures. Le RCO se compose de 4618 stations qualitatives en eaux superficielles et 1446 en eaux souterraines.

Le RRP définit et suit l'évolution des conditions de référence (mises à jour tous les 6 ans) de l'évaluation de la qualité écologique des eaux. Il est indispensable pour jauger les effets des changements globaux comme les changements climatiques.

1.6.1.4. *Autres directives européennes*

De nombreuses directives fixent des limites maximales de résidus (LMR) pour les pesticides dans les produits issus de l'industrie agroalimentaire tels que les fruits et légumes, les céréales, les aliments pour bébé, l'alimentation animale, etc. :

- Directive n°76/895/CEE du 23 novembre 1976 : Elle établit les LMR sur et dans les fruits et légumes destinés à l'alimentation humaine ou occasionnellement à celle des animaux. Elle met en évidence la nécessité de fixer des LMR cadrant avec de bonnes pratiques agricoles en prenant en compte la toxicité et l'effet sur la santé humaine, la santé animale et l'environnement des pesticides. Cette directive a été modifiée et élargie par la directive 90/642/CEE.
- Directive n°86/362/CEE du 24 juillet 1986 : Elle fixe des LMR sur et dans les céréales.
- Directive n°86/363/CEE du 24 juillet 1986 : Elle concerne la fixation de LMR pour les résidus de pesticides sur et dans les denrées alimentaires d'origine animale.
- Directive n°90/642/CEE du 27 novembre 1990 : Elle concerne l'établissement de LMR sur ou dans certains produits d'origine végétale (hors céréales), y compris les fruits et légumes.
- Directive n°96/5/CEE du 16 février 1996 : Elle est relative aux préparations à base de céréales et les aliments pour bébés destinés aux nourrissons et enfants en bas âge.
- Directive n°2002/32/CEE du 07 mai 2002 : Elle concerne les LMR pour les substances indésirables dans les aliments pour animaux.
- Directive n°2006/9/CEE du 23 janvier 2006 : Elle modifie les annexes I et II de la directive 90/642/CEE concernant les LMR pour le diquat.

Une harmonisation de ces LMR au sein de l'UE devrait avoir lieu à terme.

1.6.2. *Réglementation française*

La réglementation française comprend des lois transposant des directives européennes mais aussi des lois spécifiques au territoire français. On retrouve ainsi deux grands thèmes abordés dans les différents textes : le contrôle des produits mis sur le marché et la réglementation relative aux résidus engendrés par ces mêmes produits.

Ainsi, les décrets n°2004-187 du 26 février 2004 et l'arrêté du 19 mai 2004 concernent l'autorisation et le contrôle de la mise sur le marché de biocides et substances actives biocides. Le décret n°94-359 du 5 mai 1994 relève, quant à lui, du contrôle des produits

phytopharmaceutiques (c'est-à-dire les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs de ces substances).

Or, l'utilisation de ces substances engendre la présence de résidus dans l'environnement et dans l'alimentation.

Le décret n°71-644 du 13 juillet 1971 traite des résidus de produits utilisés en agriculture ou en élevage et de leur tolérance dans les denrées alimentaires et les boissons. Le décret n°89-3 du 3 janvier 1989 concerne la présence de résidus de pesticides dans l'eau d'alimentation et met en place le principe des concentrations maximales admissibles (CMA). Dans la même lignée, le décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 fixe des LMR de pesticides dans les eaux. De même, les arrêtés du 1^{er} juillet 1976, 10 février 1989, 5 août 1992 et 12 janvier 2001 transposent les LMR européennes pour les denrées alimentaires en droit français avec un ajout de quelques LMR nationales supplémentaires. En revanche, aucune réglementation ne fait état des résidus de pesticides dans le compartiment air.

Dans la même lignée que la DCE et suite au Grenelle de l'environnement, le plan Ecophyto 2018 (Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, 2008) avait pour objectif de réduire de 50% l'usage des pesticides (en zone agricole et non agricole) de manière progressive, si possible d'ici 2018, tout en maintenant une agriculture de qualité économiquement performante. La suppression de 53 molécules dangereuses était visée (30 d'entre elles ont déjà été supprimées depuis 2008). Suite aux résultats peu encourageants obtenus, le ministre de l'Agriculture Stéphane Le Foll, a annoncé le 30 janvier 2015 le report de l'objectif initial du plan. Le nouveau plan « Ecophyto 2025 » maintient l'objectif de réduction de 50% mais selon une trajectoire en deux temps : une réduction de 20% d'ici 2020 et de 50% d'ici 2025.

Ce plan est piloté par le Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt et mobilise de nombreux acteurs (agriculteurs, chercheurs, etc.). Pour tenir les objectifs ambitieux fixés par Ecophyto, plusieurs outils sont disponibles : le certiphyto (certificat individuel produits phytopharmaceutiques) pour former les agriculteurs à une utilisation responsable des pesticides obtenus pour plus de 200000 professionnels ; des fermes pilotes (1900 exploitations en 2012) pour mutualiser les bonnes pratiques ; les bulletins de santé du végétal BSV (plus de 8000 bulletins ont déjà été publiés) qui alertent les agriculteurs sur l'arrivée des nuisibles, un vaste programme de contrôle des pulvérisateurs ; etc... Le plan Ecophyto 2018 se déclinait en 114 actions qui se concentrent sur 9 axes :

- Axe 1 : Suivre l'usage des pesticides

Via des indicateurs de pression complétés par des indicateurs de risque et d'impact sur l'eau et l'alimentation en 2013.

- Axe 2 : Diffuser les pratiques et systèmes agricoles économes en produits phytosanitaires
Edition de guides pratiques, fermes pilotes...
- Axe 3 : Recherche : coordonner pour accélérer l'innovation
Diversifier les méthodes de lutte, reconsidérer les systèmes de production pour les rendre moins dépendants des pesticides, etc. Tout ceci passe par l'acquisition de nouvelles connaissances et par des propositions innovantes.
- Axe 4 : Former et encadrer pour une utilisation moindre et sécurisée
Mise en place du certiphyto en 2011.
- Axe 5 : Surveiller pour traiter au plus juste
Réseau d'épidémiosurveillance et BSV.
- Axe 6 : Prendre en compte les spécificités des DOM
Adapter, préciser ou mettre en place des structures spécifiques quand cela le nécessite afin d'inscrire les DOM dans la démarche Ecophyto.
- Axe 7 : Agir en zone non agricole
Du fait de l'utilisation des pesticides par les collectivités et particuliers.
- Axe 8 : Organiser la gouvernance du plan et communiquer
Mobilisation de tous les acteurs.
- Axe 9 : Renforcer la sécurité pour les utilisateurs
Sécurisation des matériels et des conditions de manipulation des pesticides, adaptation des équipements de protection individuelle, veille sanitaire...

Six nouveaux axes de plan d'action sont suivis par le plan Ecophyto 2025 :

- Axe 1 : agir aujourd'hui et faire évoluer les pratiques
- Axe 2 : améliorer les connaissances et les outils pour demain et encourager la recherche et l'innovation
- Axe 3 : Evaluer et maîtriser les risques et impacts
- Axe 4 : Inscrire le plan dans une logique de territoires et de filières
- Axe 5 : Accélérer la transition vers le zéro phyto dans les jardins et les espaces à vocation publique
- Axe 6 : Communiquer et renforcer le suivi du plan

Toutes ces lois ont ainsi mené à de nombreux retraits et restrictions d'emploi de pesticides pour l'usage agricole. On compte ainsi des centaines de pesticides retirés du marché chaque année. Malgré tout, certains pesticides sont rémanents et il n'est pas rare d'en trouver encore aujourd'hui.

Comme on a pu le voir tout au long de la partie 1, il est important de suivre la contamination des divers compartiments de l'environnement afin de pouvoir agir en amont et éviter les impacts sur la santé humaine et l'environnement. Dans ce but, et pour satisfaire aux exigences de la réglementation, il est nécessaire de mettre au point des techniques performantes d'analyse mais aussi d'échantillonnage. La partie suivante traite donc de ces techniques.

Partie 2 : Les techniques d'échantillonnage

Une bonne technique d'échantillonnage permet d'avoir des informations sur un milieu grâce à des échantillons représentatifs de celui-ci. Il convient donc, avant toute campagne, de tenir compte du contexte (surveillance environnementale, évaluation d'équipements épurateurs, etc.) ainsi que des objectifs ciblés (évaluer l'efficacité d'un traitement, évaluer le respect de la réglementation, etc.) par l'étude concernée par cet échantillonnage. De nos jours, deux choix s'offrent pour les études : l'échantillonnage actif et l'échantillonnage passif.

2.1. L'échantillonnage actif

Aujourd'hui privilégiée par les réseaux de surveillance de la qualité des eaux (ARS), l'échantillonnage actif consiste à prélever un échantillon à un instant donné. Trois techniques existent : le prélèvement ponctuel, le prélèvement automatique intégré à pas de temps fixe, et le prélèvement automatique intégré à volume passé fixe.

Pour optimiser les coûts d'analyse et de logistique, le prélèvement ponctuel se fait généralement une fois par mois ; s'il présente l'avantage d'être rapide et de ne nécessiter que peu de matériel présente un inconvénient majeur : il n'est pas vraiment représentatif, tout événement entre deux prélèvements étant ignoré ; on peut, par exemple, rater des épisodes de pics de contamination lors d'épisodes de crue si on n'est pas sur place (Lucie et al., 2012). Pour pallier ce désavantage, les techniques de prélèvement automatique ont été développées.

L'échantillonnage automatique consiste en un système de pompage asservi (pompe péristaltique ou pompe à vide) où le flaconnage est placé dans un compartiment isolé et/ou réfrigéré. Le liquide aspiré est alors soit récupéré dans un flacon de grande contenance soit dans plusieurs flacons de faible contenance. Le matériau de ces flacons va, comme pour l'échantillonnage ponctuel, dépendre du contaminant ciblé. La gestion des prélèvements se fait par électronique. Ainsi on peut régler le programme en fonction du temps et/ou du débit ou volume écoulé.

Ainsi, si l'échantillonnage actif intégré reste plus représentatif et fiable que le prélèvement ponctuel, il a toutefois ses inconvénients. En effet, il peut induire certains biais (en partie corrigeables en respectant certains critères lors du choix du matériel). Ceux-ci sont de plusieurs ordres :

- Prélèvement non représentatif de la moyenne ;
- Ségrégation des particules autour de la prise d'eau ;
- Modification et/ou contamination de l'échantillon (biofilm dans le tuyau de prélèvement, interaction matériaux du préleveur/échantillon, etc.).

D'après l'OPUR (Observatoire de terrain sur les Polluants Urbains), la durée de conservation de l'échantillon après prélèvement a un impact certain sur l'échantillon (Kafi-Benyahia et al, 2006) :

- Après 24h : augmentation des matières en suspension (MES), des matières volatiles en suspension (MVS), et du zinc ; diminution des teneurs en DCO (Demande Chimique en Oxygène) et en NTK (azote total Kjeldahl) ;
- Après 29h : les concentrations en contaminants varient généralement peu quelle que soit la température de stockage sauf pour les MES et MVS ;
- Les concentrations des paramètres de contamination dissoute (DCO, NTK et zinc) sont fortement impactées par la température et la durée de conservation (jusqu'à 50% de perte d'information). Il en est de même pour ce qui est de la distribution dissous/particulaire et pour les concentrations en ammonium (NH_4).

De plus, l'échantillonnage automatique s'il n'est pas moyenné nécessite de traiter un grand nombre d'échantillons et met donc en jeu des coûts et durées d'analyse plus élevés que l'échantillonnage ponctuel. Cet inconvénient peut être minimisé par un prélèvement moyenné (sur une période choisie) en procédant au rassemblement de volumes équivalents de chacun

des échantillons individuels prélevés à des moments différents dans un souci de représentativité (échantillon composite). Le plus souvent, les préleveurs automatiques disposent de 24 godets de récupération des eaux ce qui est idéal pour des prélèvements moyennés sur 24h (A2E Environnement).

Outre ces problèmes de dégradation de l'échantillon et de logistique, ce type de prélèvement nécessite une maintenance assez lourde : réparation des pannes qui posent des problèmes de régularité du suivi, entretien courant et étalonnages... De plus, le dispositif nécessite un raccordement au secteur ou l'utilisation d'une batterie (alimentée par panneau solaire...). Ces inconvénients et modalités de fonctionnement complexifient et rendent plus onéreux le processus de prélèvement. C'est pour cette raison que l'échantillonnage ponctuel est préféré par les réseaux de surveillance.

Pour pallier ces problèmes de représentativité et de coûts engendrés, une alternative est développée depuis plusieurs années : les échantillonneurs passifs.

2.2. *L'échantillonnage passif*

Depuis plus de 30 ans, les échantillonneurs passifs sont utilisés comme un outil de surveillance environnementale. Les premières applications de ce type de dispositif ont été conduites dans le domaine de la surveillance de la qualité de l'air (Kot-Wasik et al., 2007). Quant aux premiers échantillonneurs pour les molécules organiques hydrophobes contenues dans les eaux, il a fallu attendre 1987 pour les voir se développer et être utilisés (Södergren, 1987). Aujourd'hui, l'utilisation de l'échantillonnage passif s'est étendue à la surveillance des différents compartiments de l'environnement : eau, sol, sédiments (Figure 18).

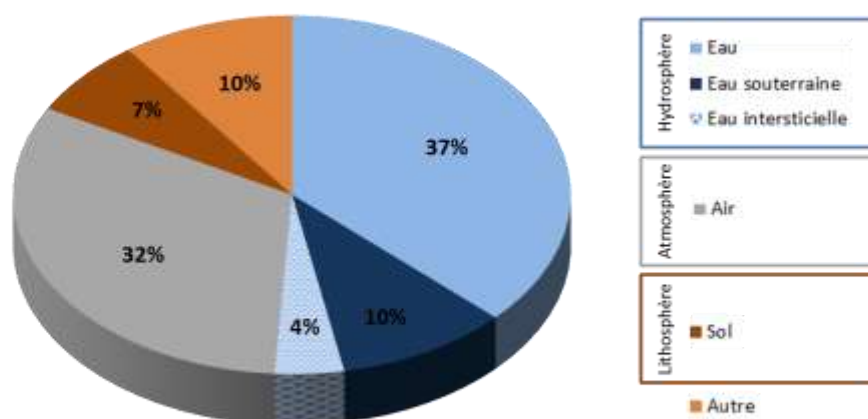


Figure 18 : Répartition de l'utilisation des échantillonneurs passifs dans les divers compartiments de l'environnement entre 1999 et mi 2009 (d'après Zabiegała et al, 2010)

La nécessité de généraliser l'échantillonnage passif pour le suivi des micropolluants organiques dans l'eau s'est faite ressentir du fait de l'évolution des normes environnementales au niveau européen (chapitre 1 § 1.6.1) et des problèmes rencontrés face aux exigences réglementaires. Pour un suivi représentatif de la contamination des eaux et pour répondre aux limites de qualité de plus en plus basses, le tout à un coût raisonnable, il faut mettre en place de nouvelles méthodes analytiques et des techniques d'échantillonnage adaptées.

Dans cette optique, les échantillonneurs passifs s'avèrent présenter de nombreux avantages :

- prélèvement *in situ* sans perturbation du milieu ;
- aucune source d'énergie n'est requise pour leur fonctionnement ;
- pas de problèmes de contamination croisée ;
- abaissement des limites de détection du fait de l'accumulation en continu des contaminants (pré concentration, échantillonnage intégratif) qui permet d'échantillonner des composés à l'état de traces et permet une meilleure représentativité des échantillons;
- limitation des coûts.

De plus, l'utilisation de l'échantillonnage passif pourrait s'appliquer dans le cadre de la DCE car il permet d'accéder à une concentration *in situ* moyennée qui pourrait être représentative des expositions chroniques des organismes aux polluants. L'échantillonnage passif serait alors

utile pour ; l'optimisation, en amont des réseaux de surveillance, du choix et des fréquences de suivi des stations à échantillonner ; ainsi qu'en renfort du contrôle d'enquête.

Cette technique d'échantillonnage permettrait également d'être plus réaliste en termes de flux de polluants notamment pour le contrôle des eaux destinées à la consommation humaine qui sont aujourd'hui contrôlées de manière instantanées.

Le développement des échantillonneurs passifs va en s'accroissant (Figure 19) ; il en existe une large variété à ce jour.

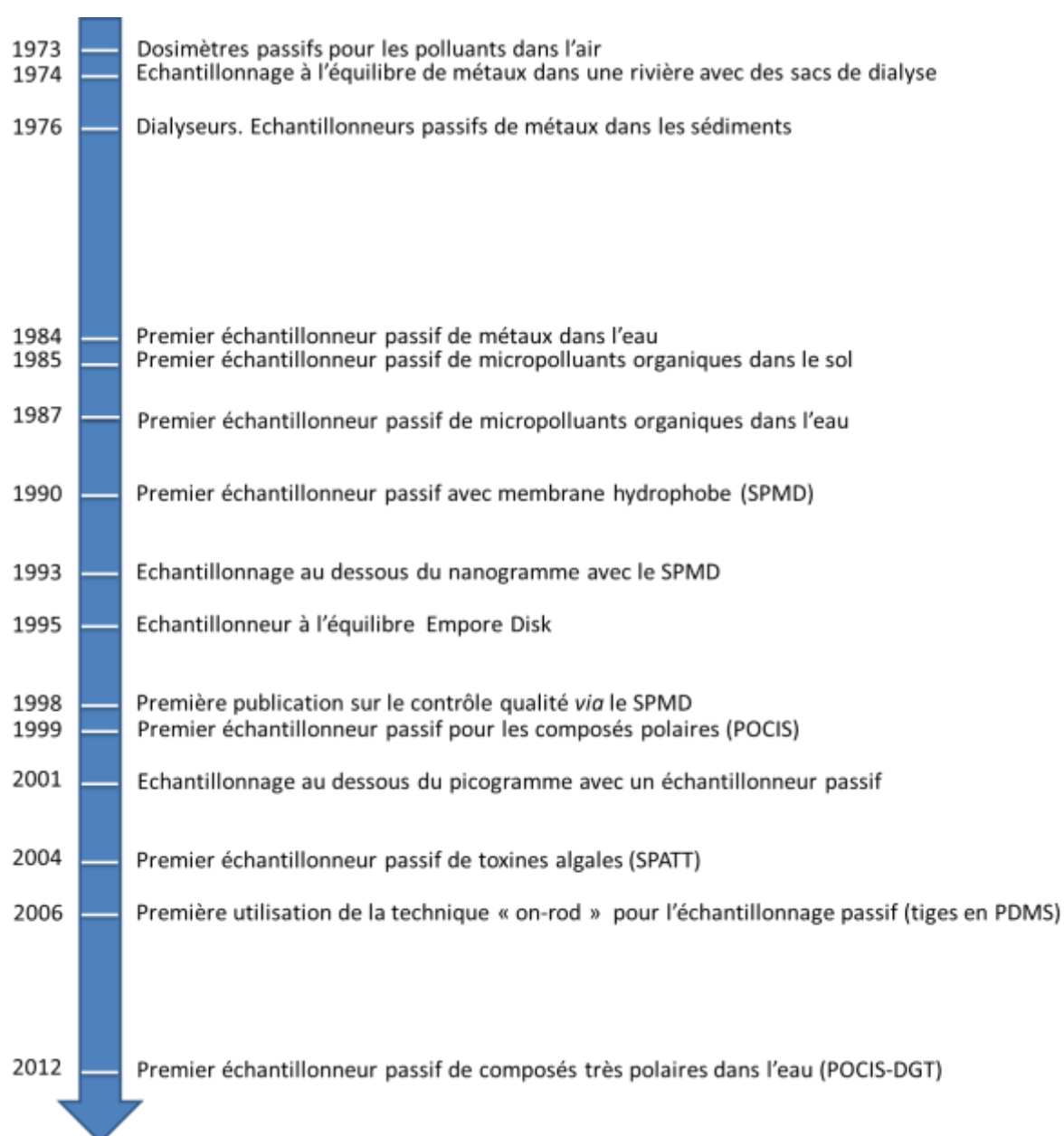


Figure 19 : Historique du développement des échantillonneurs passifs pour l'environnement (d'après Stuer-Lauridsen, 2005 ; Kot-Wasik et al., 2007 ; Belles, 2012)

2.2.1. Les différents types d'échantillonneurs passifs

Un échantillonneur passif échantillonne – en une période définie et de manière intégrée – les molécules organiques ou inorganiques d'un milieu considéré. Il consiste en un dispositif constitué d'une phase réceptrice (solide ou liquide) qui piège les polluants ciblés sans mécanisme d'extraction actif. Il y a alors un phénomène de diffusion constante des polluants du milieu considéré vers la phase réceptrice de l'échantillonneur jusqu'à atteindre un équilibre. En pratique, le dispositif est exposé dans le milieu à un temps inférieur au temps de demi-équilibre $t_{1/2}$ pour se situer dans la phase linéaire d'accumulation où les calculs sont simplifiés (Figure 20). Grâce à l'accumulation des polluants, on peut analyser des composés à l'état de traces (Hernando et al., 2005).

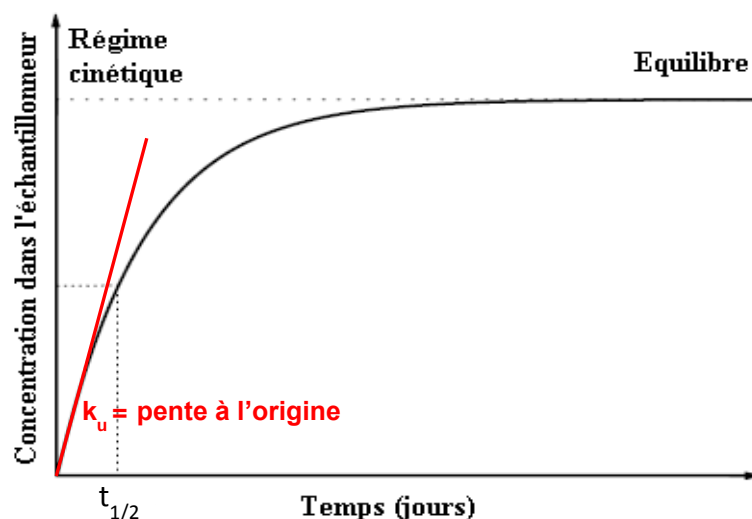


Figure 20 : Régimes d'accumulation des analytes au sein d'un échantillonneur passif (Vrana et al., 2005)

Il existe une grande diversité d'échantillonneurs passifs qui sont généralement spécifiques à une (voire plusieurs) famille(s) de polluants caractérisés par leurs propriétés chimiques comme le coefficient de partage octanol-eau K_{ow} (Figure 21). Ainsi, ils peuvent être posés simultanément sur le terrain pour suivre une large gamme de polluants.

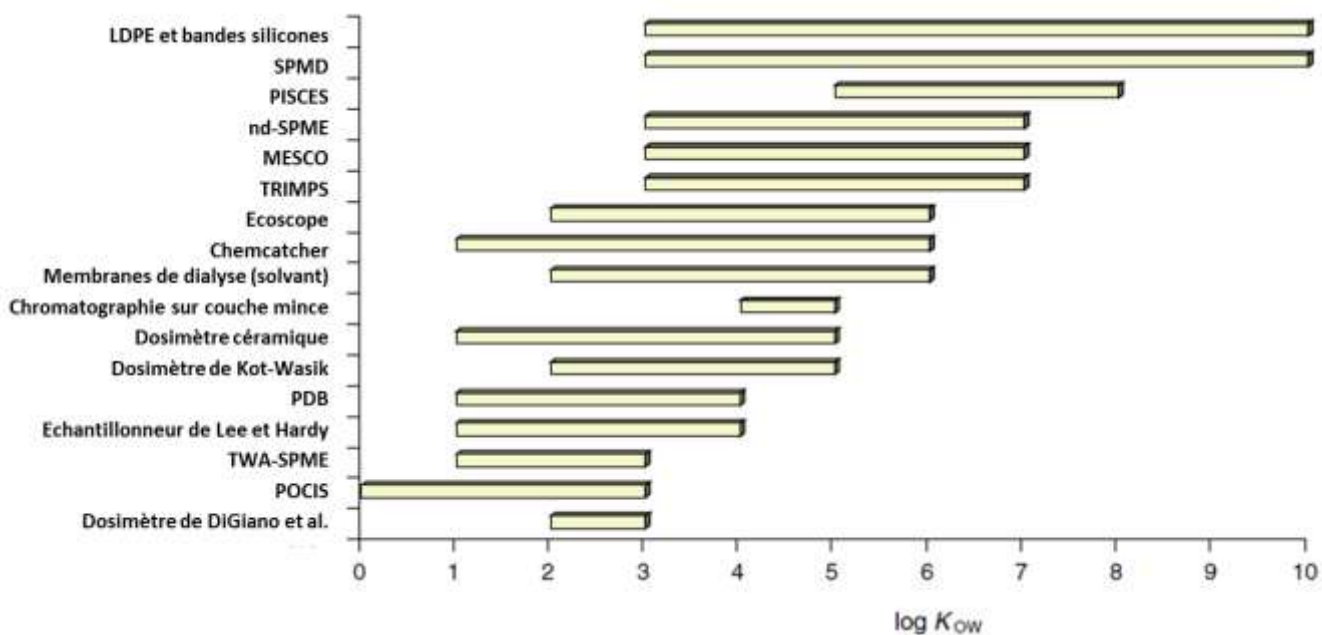


Figure 21 : Gamme d'hydrophobicité des composés organiques échantillonnés par divers types d'échantillonneurs passifs (d'après Vrana et al., 2005)

L'applicabilité de ces dispositifs dans le cadre de l'évaluation du bon état chimique des masses d'eau passe par le respect des NQE (établies soit en concentration moyenne annuelle soit en concentration maximale admissible). Ces NQE se rapportent à l'eau brute (c'est-à-dire non filtrée) excepté pour les métaux où les NQE s'appliquent à la fraction dissoute (filtration à 0,45µm ou autre traitement préliminaire)(Ministère de l'Ecologie du Développement durable et de l'Energie, 2012b). La directive 2008/105/CE ouvre la voie à une méthode de surveillance alternative (les matrices intégratrices : biote, sédiments, échantillonneurs passifs) au prélèvement ponctuel d'eau.

Les échantillonneurs passifs permettent d'accéder à une concentration moyennée *in situ* plus représentative des pollutions car elle inclut les événements passagers de type crue, rejets ponctuels. La fraction échantillonnée par le dispositif dépend non seulement du milieu considéré mais aussi du type de membrane utilisée (diamètre des pores...). Les seuils de coupure théoriques de quelques échantillonneurs passifs sont présentés Figure 22. Ceux-ci définissent les fractions échantillonnées par les dispositifs ; quelques exemples sont synthétisés dans la Figure 23.

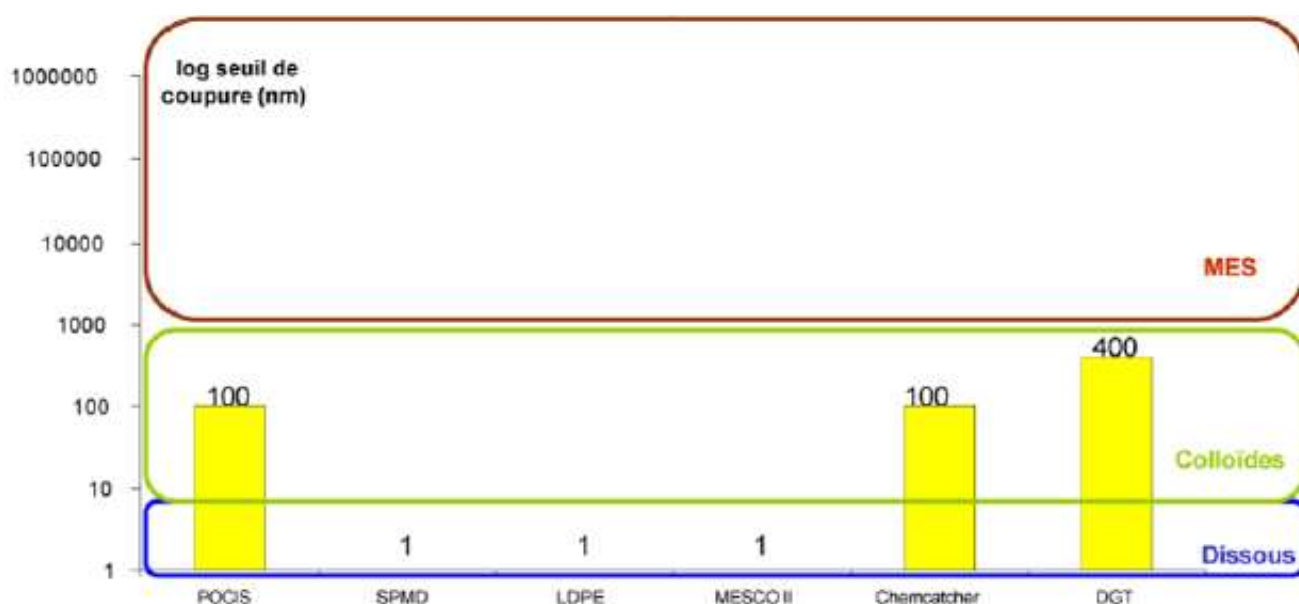


Figure 22 : Seuils de coupure théoriques de quelques échantillonneurs passifs et seuil de fractionnement (*MES=matières en suspension)(Lardy-Fontan et Lalère, 2010 d'après Allan et al.(2006) et Vrana et al.(2005)

Outils (ou dispositifs)	Classes de composés	Gammes de polarité ^a	Fractions échantillonnées	Fonctionnement	Durées typique d'exposition ^b	Influence des paramètres environnementaux Biofouling	Vitesse du courant
DGT	Métaux Métalloïdes (Arsenic)	N/A	Labile	Intégratif Chélation	7 j	+	+++
SPMD et LDPE	Organiques hydrophobes (HAP, PCB, etc.)	$3 \leq \log K_{ow} \leq 10$	Dissoute stricte	Intégratif Absorption ^c	21 j	++ ^d	++ ^e
Silicone rod et MESCO	Organiques hydrophobes (HAP, PCB, etc.)	$3 \leq \log K_{ow} \leq 8$	Dissoute stricte	Intégratif Absorption ^c	14-21 j	++ ^d	++ ^e
SBSE	Organiques hydrophobes (HAP, PCB, etc.)	$3 \leq \log K_{ow} \leq 8$	Dissoute stricte	Equilibre Absorption	N/A	N/A	N/A
Chemcatcher	Organiques hydrophobes (HAP, PCB, etc.), hydrophiles (pesticides, médicaments, etc.) et métaux selon la phase réceptrice	$3 \leq \log K_{ow} \leq 6$ (organiques hydrophobes)	Dissoute stricte (organiques hydrophobes)	Intégratif	7-14 j	++ ^d (organiques hydrophobes)	++ ^e (organiques hydrophobes)
		$2 \leq \log K_{ow} \leq 4$ (organiques hydrophiles)	Dissoute et partiellement colloïdale (organiques hydrophiles)	Absorption ^c (hydrophobes), adsorption (hydrophiles) et chélation (métaux)		+	+++ (organiques hydrophiles et métaux)
			Labile (métaux)				
POCIS	Organiques hydrophiles (pesticides, médicaments, etc.)	$0 \leq \log K_{ow} \leq 4$	Dissoute et partiellement colloïdale	Intégratif Absorption ^c	14 j	+	+++

^aUniquement pour les échantillonneurs passifs relatifs aux composés organiques / ^bPour échantillonneurs passifs intégratifs uniquement / ^cApproche PRC applicable uniquement pour un échantillonnage intégratif et dans le cas d'échanges isotropes ; accumulation basée sur l'absorption / ^dContrôle par la membrane pour les composés les moins hydrophobes / ^eContrôle par la couche limite pour les composés les plus hydrophobes

Figure 23 : Synthèse des caractéristiques principales de quelques échantillonneurs passifs (Mazzella et al., 2011)

Si on compare les fractions intégrées par un échantillon ponctuel filtré à $0,45\mu\text{m}$ (qui comprend toutes les espèces dissoutes dont les complexes organiques et minéraux, les formes colloïdales et les particules de taille inférieure à $0,45\mu\text{m}$) et celles intégrées par les échantillonneurs passifs, une disparité existe. L'échantillonnage passif ne peut pas se substituer aux méthodes conventionnelles de la DCE mais en est complémentaire.

Les dispositifs d'échantillonnage passif les plus connus et utilisés de nos jours sont les DGT (Diffusion Gradient in Thin-film) pour les métaux, les SPMD (Semi-Permeable Membrane Device) pour les molécules organiques apolaires et les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour les molécules organiques polaires.

2.2.1.1. *Le DGT*

Cette technique développée à l'université de Lancaster (Zhang et Davison, 1995) et pour laquelle un brevet a été déposé en 1993, consiste en un système composé d'un support en téflon sur lequel sont déposés une résine échangeuse de cations (Chelex-100), un gel diffusif (pour lequel on définit une épaisseur et une porosité) et un filtre membrane ($0,45\mu\text{m}$) ; le tout est maintenu par une bague scellante qui laisse place à une fenêtre d'exposition de $3,14\text{cm}^2$ (Figure 24).



Figure 24 : Schéma de montage d'un DGT (photo : NIVA)

Les cations métalliques passent au travers du gel diffusif qui permet de contrôler le flux de diffusion des espèces dissoutes non colloïdales de la solution extérieure vers la résine où ils sont irréversiblement fixés.

2.2.1.2. Le SPMD

Développé par l'USGS (United States Geological Survey) il y a près de 24 ans afin de mimer la bioaccumulation des contaminants dans les organismes aquatiques, le SPMD est composé d'une membrane en polyéthylène basse densité (LDPE) dans laquelle est contenue une faible quantité de trioléine (1mL) (Huckins et al., 1993) (Figure 25). Cette dernière est un triglycéride naturellement présent dans les organismes comme les poissons. Du fait de l'hydrophobicité et de la porosité de la membrane (10Å au maximum), les composés hydrophobes dissouts traversent la membrane puis migrent au sein de la trioléine où ils s'accumulent. L'accumulation des PCB (PolyChloroBiphényles), HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), pesticides organochlorés ou même des phénols est par exemple aisée. Cependant, s'il est couramment admis que le SPMD échantillonne la fraction dissoute des composés hydrophobes, ceci n'est pas entièrement vrai. En effet, il a été observé dans différents milieux que les concentrations en HAP totales dissoutes (sur des échantillons ponctuels prélevés durant l'exposition des SPMD et traités par extraction sur phase solide) étaient plus élevées que celles évaluées *via* le SPMD (Gourlay-Francé et al., 2008 ; Tusseau-Vuillemin et al., 2007). La tendance est accentuée pour les HAP les plus hydrophobes. Ceci peut être dû à la fixation des contaminants sur les matières organiques colloïdales dans l'eau. En effet, la matière organique et les molécules hydrophobes vont former un complexe trop gros et trop polaire pour traverser la membrane. Ce sont donc les molécules hydrophobes dissoutes libres qui sont échantillonnées par le SPMD.

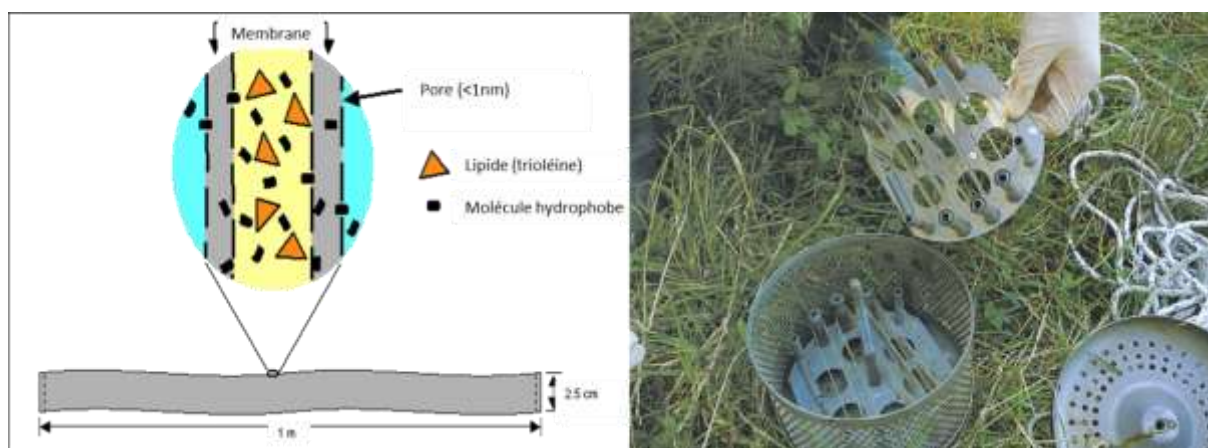


Figure 25 : Principe du SPMD (d'après l'USGS ; photo : Irstea)

2.2.2. Le POCIS

2.2.2.1. Conception du POCIS

Le POCIS a été développé plus récemment afin de compléter les applications du SPMD et donc d'étudier les substances plus polaires (Alvarez et al., 2004). Le dispositif a été breveté aux Etats-Unis en novembre 2002 sous le numéro U.S. Patent 6478961. Le POCIS est donc disponible auprès de vendeurs possédant une licence (Est Lab aux Etats-Unis et Exposmeter AB en Suède pour le marché européen). Il est aussi fabriqué et utilisé par ses créateurs.

Un POCIS est un dispositif d'échantillonnage passif constitué d'une phase solide (adsorbant) comprise entre deux membranes microporeuses (diamètre des pores : $0,1\mu\text{m}$) de polyéthersulfone (PES) maintenues par deux anneaux en inox (Figure 26).

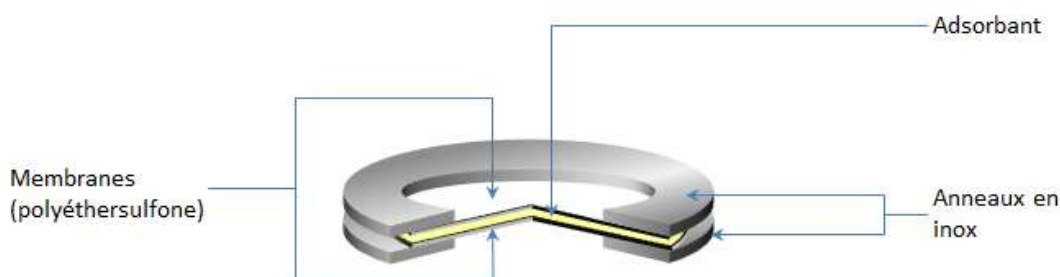
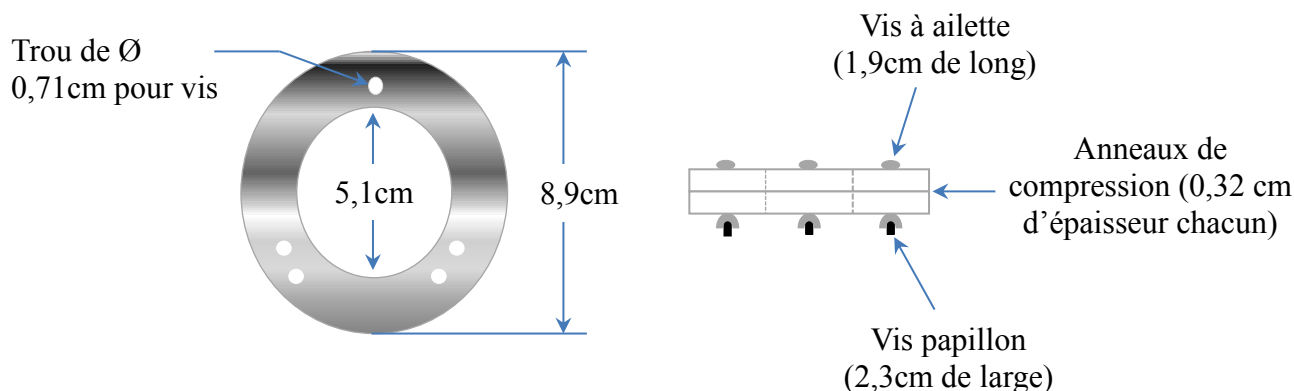


Figure 26 : Conception d'un POCIS

Les membranes en PES permettent une relative inertie chimique ce qui limite les interactions avec les substances polaires. Elles agissent comme une barrière semi-perméable entre l'adsorbant et le milieu environnant. Ainsi, les molécules présentes dans la fraction dissoute sont échantillonnées en passant au travers de l'adsorbant alors que, du fait de la porosité de $0,1\mu\text{m}$, les particules, les macromolécules et microorganismes sont exclus sélectivement. Ceci permet aussi de limiter la formation de biofilm qui pourrait être importante lors de périodes d'exposition supérieures à deux semaines dans les eaux de surface. L'inconvénient de ces membranes est qu'elles ne peuvent pas être thermo-scellées d'où l'utilisation des anneaux de compression en inox (ou tout autre matériau rigide et inerte) pour éviter la perte de l'adsorbant (Greenwood et al., 2007). Le choix de l'adsorbant sera quant à lui adapté selon les composés ciblés.

Un POCIS « standard » possède un rapport surface d'échantillonnage (zone exposée de la membrane) sur masse d'adsorbant d'environ $180\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ (USGS, 2004). Le POCIS généralement utilisé lors des campagnes terrain dispose d'une surface d'échantillonnage

effective de 41cm^2 (Figure 27). Ceci correspond à une masse d'adsorbant d'environ 228mg par POCIS. Dans les faits, la masse d'adsorbant usuelle est de 200mg par POCIS.



Vue de dessus

Vue de côté

Figure 27 : Vues de dessus et de côté d'un POCIS « standard »

Il a été estimé que le volume des pores hydratés par rapport au volume total de la membrane est de 76,5%. Pour augmenter le volume d'eau échantillonnée (qui dépend de la durée d'exposition du POCIS et du taux d'échantillonnage), on peut utiliser un POCIS aux dimensions plus importantes à la seule condition de maintenir le rapport surface d'échantillonnage sur masse d'adsorbant à environ $180\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ (Alvarez et al., 2004).

2.2.2.2. *Théorie et modèle*

Du fait de sa conception, le POCIS peut se décomposer en 3 compartiments : la couche limite d'eau (statique), la « membrane de diffusion » et la phase réceptrice (Bartelt-Hunt et Snow, 2011). La « membrane de diffusion » va permettre le transfert de contaminants de la couche limite vers la phase réceptrice (Figure 28).

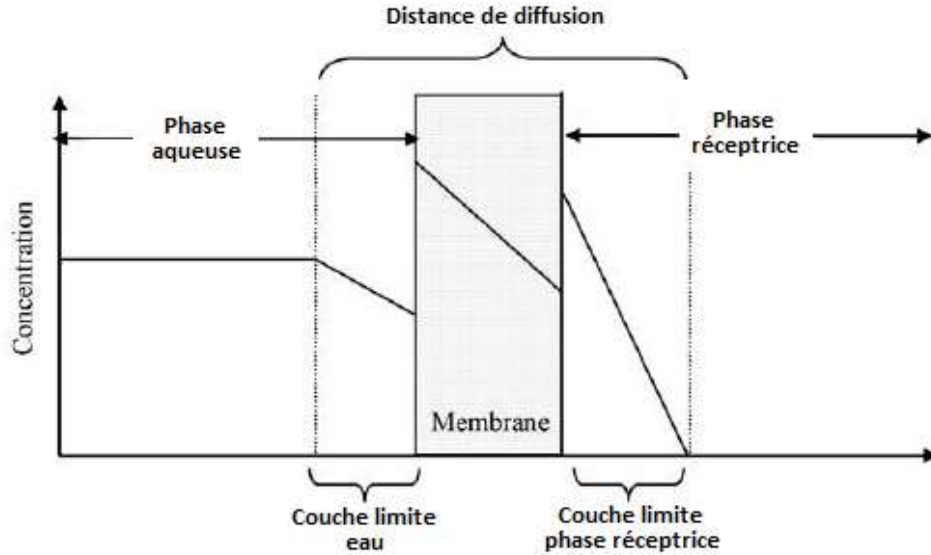


Figure 28 : Représentation de la couche limite d'eau, de la membrane de diffusion et de la phase réceptrice (d'après Bartelt-Hunt et Snow, 2011)

L'échantillonnage passif consiste en un phénomène de diffusion de polluants du milieu aqueux vers la phase réceptrice (liquide, solide ou adsorbant microporeux) de l'échantillonneur (Vrana et al., 2005).

Dans le cas du POCIS, l'accumulation des contaminants organiques au niveau de l'adsorbant peut être décrite par une cinétique de premier ordre si l'on se place dans le cadre d'échanges isotropes. Grâce à ce modèle cinétique, le système peut être assimilé à deux compartiments (phase aqueuse et solide) entre lesquels un phénomène de diffusion se produit ; d'une part à l'interface eau-membrane et d'autre part *via* le transfert à travers la membrane (Miège et al., 2004).

Toujours suivant ce modèle, l'accumulation des analytes est supposée proportionnelle à la concentration dans l'eau C_w ($\mu\text{g.L}^{-1}$) alors que la désorption des mêmes composés est supposée proportionnelle à la concentration dans la phase solide C_{POCIS} ($\mu\text{g.g}^{-1}$). On peut alors écrire :

$$\frac{dC_{\text{POCIS}}}{dt} = k_u C_w - k_e C_{\text{POCIS}} \quad (1)$$

Avec k_u ($\text{L.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$) et k_e (j^{-1}), respectivement constantes cinétiques d'accumulation et de désorption pour chaque analyte. La solution générale de l'équation (1) étant :

$$C_{\text{POCIS}} = C_w \frac{k_u}{k_e} (1 - e^{-k_e t}) \quad (2)$$

Sachant que la constante cinétique de désorption (ou encore appelée constante cinétique d'échange) est définie par l'équation (3) :

$$k_e = \frac{\alpha_g}{K_{SW}} \times \frac{A}{M_{POCIS}} \quad (3)$$

Où K_{SW} est le coefficient de partage eau/adsorbant POCIS en mL.g^{-1} ; A l'aire de la membrane en cm^2 et M_{POCIS} la masse d'adsorbant en g. Quant à α_g , il représente le coefficient global de transfert de masse et peut être assimilé d'après Huckins et al. (1999), soit au coefficient de transfert à travers la couche limite de l'eau (noté α_w) soit à une combinaison entre le coefficient de transfert de masse à travers la membrane (α_m) et le coefficient de partage eau/membrane (K_{MW}).

Donc, l'accumulation et la désorption sont dépendantes de l'hydrodynamisme (α_g tend vers α_w) ainsi que des conditions environnementales (température, formation de biofilm) à l'interface eau/membrane (α_g tend vers $\alpha_m K_{MW}$). La variation de température va en effet provoquer la variation du diamètre des pores et la présence de biofilm va empêcher le transfert des polluants par colmatage.

L'adsorption ou absorption des polluants de l'eau dans de nombreux systèmes d'échantillonnage passif suit généralement deux régimes d'accumulation lors de leur exposition. Le premier régime est dit intégratif du fait de la linéarité de la cinétique d'accumulation ($t \leq t_{1/2}$). Le second régime est dans un premier temps curvilinéaire puis devient stationnaire. On atteint alors un équilibre thermodynamique à condition d'avoir une durée d'exposition de l'outil assez longue ($t \gg t_{1/2}$ soit $k_e t > -\ln 0,5$ car $t_{1/2} = \ln 2 / k_e$). L'équation (1) se réduit alors (durant le régime d'équilibre) à l'équation (4):

$$\frac{dC_{POCIS}}{dt} = 0 \quad (4)$$

On peut alors grâce à la solution évidente de l'équation (4) estimer le coefficient de partage K_{SW} de chaque analyte :

$$K_{SW} = \frac{C_{POCIS}}{C_w} = \frac{k_u}{k_e} \quad (5)$$

Quant au régime intégratif (qui peut aller de quelques jours à quelques semaines selon l'analyte), on note que la constante cinétique de désorption k_e est négligeable face à la constante cinétique d'accumulation k_u . Ainsi donc, l'équation (1) devient :

$$\frac{dC_{POCIS}}{dt} = k_u C_w \quad (6)$$

Comme l'accumulation des analytes suit une cinétique d'ordre 0, l'équation (7) peut être utilisée :

$$C_{POCIS} = C_w k_u t \quad (7)$$

En introduisant M_{POCIS} dans la relation (7), on y introduit le terme R_s , c'est-à-dire le taux d'échantillonnage ($L.j^{-1}$ ou $mL.j^{-1}$), à la place de k_u . On obtient alors :

$$C_{POCIS} = \frac{C_w R_s t}{M_{POCIS}} \quad (8)$$

$$R_s = \alpha_g A \quad (9)$$

Le taux d'échantillonnage R_s instaure un lien direct entre la quantité de composé adsorbée par le capteur passif et sa concentration dans le milieu aqueux. Le R_s représente ainsi le volume d'eau épuré par l'échantillonneur par unité de temps. Or, comme on peut le constater dans la relation (9), R_s dépend de α_g et est donc soumis aux mêmes effets que α_g c'est-à-dire aux effets de la température, de l'hydrodynamisme ainsi que ce qu'induit la formation de biofilm à la surface de la membrane (colmatage).

2.2.2.3. *Calibration du dispositif*

Afin d'étudier l'influence des paramètres environnementaux sur l'accumulation et pour pouvoir estimer les concentrations des contaminants dans l'eau, il est nécessaire de calibrer le dispositif POCIS en amont. L'étalonnage permet ainsi de déterminer le domaine de linéarité de la cinétique d'accumulation et le taux d'échantillonnage de chaque molécule pour des conditions d'exposition données.

Pour estimer les taux d'échantillonnage (*via* la relation (8)), il est nécessaire de suivre la concentration des composés ciblés dans l'eau d'exposition (eau dopée ou eau contenant naturellement les analytes) et de suivre leur accumulation dans les POCIS.

Les calibrations peuvent se faire de deux manières :

- *in situ* pour obtenir un taux d'échantillonnage qui correspond effectivement au site étudié. Ce type de calibration reste aujourd'hui encore peu réalisé du fait des contraintes logistiques que cela pose (déplacements réguliers sur le terrain...)
- en laboratoire, en conditions contrôlées, pour étudier l'impact des paramètres environnementaux ou pour estimer le taux d'échantillonnage de chaque composé au plus près

possible des conditions d'exposition sur le terrain. En laboratoire, différents modes de calibrations existent : statique et en flux continu.

Le mode statique peut être de deux ordres : renouvellement régulier de l'eau d'exposition ou dopage initial de l'eau à de fortes concentrations.

En flux continu, les concentrations de l'eau d'exposition (après une période d'équilibration) sont relativement constantes du fait du flux continu d'eau dopée.

Le Figure 29 et le Figure 30 recensent les taux d'échantillonnage déterminés dans la littérature pour les molécules ciblées dans le cadre de cette thèse. Les conditions expérimentales : taux de matière organique, pH, température, salinité, type de milieu d'exposition (eaux naturelles, eau de ville...), position du POCIS, type d'agitation (hydrodynamisme), et technique employée (statique ou flux continu) y sont indiquées.

Ces tableaux compilent les résultats de thèse de Belles (2012), Fauvelle (2012) et Wund (2013) mais aussi les travaux menés par Hernando et al.(2005), Greenwood et al (2007), Mazzella et al. (2007), Martínez Bueno et al.(2009), Lissalde et al. (2011), Charlestra et al. (2012), Ibrahim et al. (2012 ; 2013), Belles et al.(2013), Morin et al. (2013), Bayen et al. (2014), Dalton et al.(2014), Di Carro et al. (2014).

Figure 29 : Taux d'échantillonnage des pesticides étudiés dans les thèses récentes

Référence	Première étude		Deuxième étude		Belles (2012)										Fauvelle (2012)		Wund (2013)													
Lieu	laboratoire				laboratoire										terrain (Estuaire)		laboratoire		laboratoire		Pilote	Pilote	Pilote							
Eau	eau de ville				eau de ville										eau de l'Estuaire de la Gironde		eau de ville		eau de ville		eau de surface filtrée sur sable		eau usée traitée							
Déchloration	non		non		non												non		non											
Salinité	0 PSU		0 PSU		0 PSU												OPSU		OPSU											
pH																	7,6		7,8											
Température	≈ 20°C		≈ 20°C		≈ 20°C										≈ 5°C		19-22°C		19-23°C											
Matière organique																														
Agitation	pompe immergée	pale 45 rpm	2 Pales 45 rpm	Holder	pale / 80 rpm										pompe 9-15 cm.s ⁻¹		pompe 5-8 cm.s ⁻¹		pompe 6 rpm 1,2 cm.s ⁻¹		33 rpm 6,8 cm.s ⁻¹		33 rpm 6,8 cm.s ⁻¹							
Orientation du dispositif	horizontal	vertical	vertical	holder	horizontal										vertical		vertical		vertical		vertical		vertical							
Technique d'exposition	flux continu				flux continu										flux continu		statique		flux continu											
Autres caractéristiques																														
PRC																														
ke acébutolol		0,0289																												
ke aténolol			0,0312	0,0208	0,0203																									
ke bisoprolol																														
ke caféine C13		0,057	0,057	0,046	0,041						0,142	0,047			0,033	0,040	0,060			0,023										
ke cymazine		0,332	0,205	0,121	0,111																									
ke DIA D5		0,044	0,050	0,041	0,027	0,068	0,230	0,240	0,170	0,200	0,240	0,209	0,044	0,052	0,032	0,030	0,050		0,021											
ke métoprolol																														
ke propanolol																														
ke salbutamol		0,025	0,033	0,0223	0,031																									
ke salbutamol D3		0,052	0,0492	0,022	0,022																									
ke sotalol		0,018	0,017	0,022	0,022																									
ke sotalol D7		0,026	0,024	0,015	0,021																									
Molécules																														
atrazine	0,36	0,28	0,23	0,22	0,20	0,37	0,31	0,36	0,33	0,28	0,29	0,43	0,26	0,25	0,09	0,18	0,17		0,11	0,29	0,26	0,25	0,31	0,21	0,35	0,35	0,45	0,31	0,30	
carbofuran	0,33	0,35	0,21	0,26									0,22	0,21	0,10	0,19	0,18		0,12											
chlortoluron	0,38	0,43	0,27	0,19	0,26	0,40	0,34	0,41	0,40	0,60	0,37	0,33	0,17	0,12	0,06	0,13	0,11		0,09		0,26	0,27								
DCPMU	0,31	0,28	0,19	0,17	0,10	0,28	0,53	0,66	0,69	0,97	0,52	0,20	0,18	0,32	0,04	0,23	0,19													
DEA	-	-	-	-	0,16	0,25	0,16	0,25	0,22	0,20	0,18	0,24	0,21	0,14	0,07	0,15	0,15		0,08		0,29	0,29	0,19	0,16	0,17		curvilinéaire	0,11		
desméthine		lag			équilibre																									
DIA	0,21	0,22	0,19	0,21	0,19	0,22							0,16	0,15	0,08	0,11	0,12	0,26	0,31	0,21	curvilinéaire	0,32	0,34			curvilinéaire				
diméthomorphe	0,38	0,37	0,32	0,28	0,30								0,20	0,29	0,12	0,21	0,16	0,19	0,21	0,20		0,26	0,26							
diuron	0,21	0,24	0,21	0,22	0,12	0,28	0,37	0,42	0,46	0,40	0,41	0,27	0,20	0,29	0,12	0,21	0,16	0,19	0,21	0,20	0,28	0,21	0,21	0,19	0,18	0,26	0,27	0,37	0,24	0,31
fénarimol		lag																												
flusilazole		fort lag			lag								0,47	0,41	0,17	0,40	0,37													
foramsulfuron																														
fostiazate		lag																												
hexaconazole		lag			0,20							0,21																		
hydroxy																														
terbuthiazine	0,28	0,34	0,71	0,66	0,38																									
iprovalicarbe	0,38	0,37	0,27	0,33	0,24																									
malathion																														
métalaxyl	0,26	0,29	0,21	0,23	0,21																									
métobromuron	0,42	0,44	-	-	0,15																									
S-métolachlore					0,21																									
métolachlore ESA					-																									
métolachlore OA					0,20								0,06	0,10	0,06	0,10	0,08													
myclobutanil	0,73	0,67	0,42	0,51	0,29								0,20	0,13	0,07	0,08	0,10													
norfurazon	0,39	0,42	0,28	0,23	0,16																									
phosphamidon	0,19	0,21	0,31	0,23																										
prochloraz		fort lag																												
propiconazole		lag			lag								0,46	0,48	0,17	0,36	0,31													
propyzamide	0,24	0,27	0,19	0,23	0,17																									
pyrimicarbe	0,64	0,71	-	-																										
simazine	0,48	0,53	0,88	0,83	0,16																									
simazine hydroxy	0,25	0,26	0,45	0,30	0,23	0,39	0,27	0,38	0,35	0,29	0,27	0,37	0,11	0,17	0,04	0,07	0,06	0,31	0,44	0,34	0,04	0,26	0,24							
spiroxamine	0,16	0,18	0,44	0,37	0,29								0,09	0,13	0,08	0,08	0,11					0,22	0,21							
tébuconazole		lag			lag								0,30																	
terbuméton																														
déséthyle	0,64	0,77	lag		0,29																									
terbuthiazine	0,42	0,46	0,50	0,47	0,20																	0,32	0,30							
terbuthiazine déséthyle	0,59	0,68	0,61	0,58	0,21																	0,42	0,42							
tétraconazole		lag			lag																									
triadiménol	0,09	0,08	lag	lag	0,39								0,43																	

Figure 30 : Taux d'échantillonnage des pesticides étudiés dans les articles

[illegible]

D'après Morin et ses collaborateurs (2012), les taux d'échantillonnage de près de 200 molécules sont renseignés dans la littérature. Si l'on ramène cela au nombre de molécules existant aujourd'hui sur le marché, les connaissances sont donc limitées. Il est donc nécessaire de continuer les travaux de calibration pour élargir la gamme de taux d'échantillonnage disponible et connaître toujours mieux les processus impliqués dans l'accumulation des contaminants dans le POCIS.

2.2.2.4. *Applications du POCIS*

Le POCIS va permettre en théorie d'échantillonner des substances polaires (hydrophiles) ayant un coefficient de partage octanol/eau $\log K_{ow} < 4$ (Harman et al., 2012). Il peut être utilisé aussi bien dans les eaux douces que dans les eaux d'estuaires et marines. *Via* les différentes études menées sur ce dispositif, une liste non exhaustive (voir Tableau 4) des composés susceptibles d'être échantillonnés par le POCIS a été dressée (Greenwood et al., 2007).

Tableau 4 : Famille de composés ou composés spécifiques retenus dans les POCIS

Type de composé	Nom de la molécule	Type de composé	Nom de la molécule
	<i>Incluant</i>		<i>Incluant</i>
23 pharmaceutiques	Acétaminophène Azithromycine Carbamazépine Dextropropoxyphène Diphénhydramine Érythromycine Propranolol Sulfamidés (antibiotiques) Tétracycline Thiabendazole Triméthoprim	Drogues illicites Hormones naturelles et synthétiques 12 herbicides triazines	Méthamphétamine MDMA (Extasy) 17 β -estradiol 17 α -éthynylestradiol Estrone Estriol Atrazine Cyanazine Hydroxyatrazine Terbutylazine
Divers pesticides polaires (en particuliers les herbicides)	Alachlore Chlorpyrifos Diazinon Dichlorvos Diuron Isoproturon Métolachlore	Divers produits d'usage industriel ou domestique et produits de dégradation Retardateurs d'incendie	Alkylphénols (nonylphénol) Benzophénone Caféine DEET PFOS/PFOA Tonalide Triclosan Fryol CEF Fryol FR2 Tri(2-butoxyéthyl)phosphate

Source : Greenwood et al. (2007)

On note que certains herbicides et leurs métabolites sont très hydrophiles (polaires). Leur extraction est donc difficile *via* les techniques usuelles par solvants organiques ou sur phase solide type C₁₈ (Mazzella, 2006). On rencontre d'importantes difficultés quant à l'extraction et la pré-concentration de ces composés très polaires ($\log K_{ow} < 1$) tels que le glyphosate, les tricétones, les métabolites des triazines, les sulfonylurées. D'où l'importance de développer l'outil POCIS.

Le POCIS est aujourd'hui commercialisé sous deux configurations : pesticide et pharmaceutique.

La configuration pesticide, dite générique (du fait de son large domaine d'application), a été formulée pour capter les pesticides et les hormones (naturelles ou synthétiques) (Alvarez, 1999). Elle se compose d'un mélange de trois phases solides adsorbantes polymériques :

- résine Isolute ENV + polystyrène divinylbenzène (80% en poids),
- Ambersorb 1500 carbone dispersé sur S-X3 Biobeads (20% en poids).

La phase Ambersorb 1500 n'est plus disponible sur le marché aujourd'hui. Elle peut être substituée par la phase Ambersorb 572.

La configuration pharmaceutique a, quant à elle, été formulée pour capter les résidus médicamenteux de manière optimale et se compose de phase Oasis HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance). L'utilisation de cette phase est nécessaire car nombreux sont les pharmaceutiques qui possèdent de multiples groupes fonctionnels qui ont tendance à se lier fortement au composant carboné du mélange triphasique. Ces liaisons font que le taux de récupération de ces molécules dans le mélange triphasique est faible. De plus, comme la phase Oasis HLB est couramment utilisée en extraction sur phase solide SPE (Solid Phase Extraction) pour extraire les composés pharmaceutiques et autres molécules des eaux, il existe un nombre de données important sur les taux de récupération de divers composés *via* cette phase. Un autre avantage réside dans le fait que les solvants utilisés pour la récupération des analytes dans la phase Oasis HLB sont en général compatibles avec les tests de toxicité.

Une étude a montré que le POCIS « générique » avait une plus grande efficacité d'accumulation pour certains produits chimiques que le POCIS « pharmaceutique » (Vermeirssen, 2011). Il est donc plus adapté pour certaines applications. Mais il est recommandé d'utiliser le POCIS « pharmaceutique » quand on souhaite capter une large gamme de molécules. Il est important de noter que le POCIS pharmaceutique est plus efficace

que le générique pour certains herbicides comme le diuron et le linuron et qu'il a une efficacité équivalente en ce qui concerne les triazines, les phénylurées et les chloroacétanilides (Mazzella, 2006).

Du fait de toutes ces considérations, c'est ce type de POCIS qui est le plus utilisé aujourd'hui, même pour les pesticides car il permet d'échantillonner une large gamme de molécules (Mazzella et al., 2007).

Le dispositif POCIS peut être utilisé pour la mise en œuvre de tests de bioindication, de tests classiques de toxicité et, lors d'études des relations dose/effets des contaminants sur les organismes. Le POCIS y est alors utilisé comme la méthode d'extraction de choix soit pour la détermination des niveaux de contamination soit pour effectuer des biotests sur les extraits obtenus.

Quelques exemples de ces utilisations sont :

- le YES test (Yeast Estrogen Screen) : il indique la présence de composés œstrogéniques (17β -œstradiol, œstrone, alkylphénols, bisphénol A...) capables d'interagir avec le récepteur humain à l'œstradiol (Alvarez, 2010 ; Alvarez et al., 2013 ; Jones-Lepp et al., 2012) ;
- les tests de cytotoxicité *in vitro* sur cellules MVLN : ce sont des cellules cancéreuses humaines de sein qui prolifèrent en réponse à une exposition à des œstrogènes (Jarosova et al., 2012) ;
- les tests *in vitro* EROD (7-éthoxyrésorufine-O-dééthylase) : mesures intracellulaires de l'activité enzymatique EROD induite par l'action d'un contaminant (HAP, PCB, dioxines) sur des hépatocytes (H4IIE-luc) et se traduisant par une émission de fluorescence (Jarosova et al., 2012) ;
- bioessais algaux : fluorescence de la chlorophylle a émise par les algues, altération de l'activité photosynthétique (Pesce et al., 2011).

2.2.2.5. *Effets des paramètres environnementaux sur l'accumulation dans les POCIS*

Comme explicité précédemment, de nombreux paramètres environnementaux qui s'ajoutent à l'ergonomie du dispositif lui-même, ont un impact plus ou moins important sur l'échantillonnage par POCIS (et plus généralement par échantillonneurs passifs). En effet, les conditions hydrodynamiques, le biofouling, la température, le pH, la salinité, le taux de

matière organique peuvent avoir un impact sur le transfert des molécules du milieu vers la phase réceptrice.

a) *Effets des conditions hydrodynamiques*

De nombreuses études rapportent l'influence du régime hydraulique sur l'accumulation des composés ciblés dans le POCIS. En déterminant des taux d'échantillonnages de composés pharmaceutiques et de pesticides dans des conditions d'expérimentation différentes (vitesse d'agitation différentes), les équipes de MacLeod et Charlestra (MacLeod et al., 2007 ; Charlestra et al., 2012) ont montré une augmentation significative des taux d'échantillonnage concordante avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.

Comme explicité précédemment, le taux d'échantillonnage dépend du coefficient global de transfert de masse α_g . Ce dernier résulte de la combinaison de l'ensemble des coefficients de transfert α_w (coefficient de transfert à travers la couche limite de l'interface eau-membrane), α_p (coefficient de transfert à travers les pores de la membrane) et α_m (coefficient de transfert de masse à travers la membrane) qui sont définis ainsi :

$\alpha_w = D_w / l_w$ où D_w ($\text{cm}^2 \cdot \text{j}^{-1}$) est le coefficient de diffusion à travers la couche limite de l'interface eau-membrane et l_w (cm) l'épaisseur de cette couche

$\alpha_p = D_p / \phi_p$ où D_p ($\text{cm}^2 \cdot \text{j}^{-1}$) est le coefficient de diffusion dans l'eau interstitielle et ϕ_p (cm) la longueur des pores de la membrane

$\alpha_m = K_{MW} (D_M / l_M)$ où K_{MW} est la constante de partage eau-membrane, D_M ($\text{cm}^2 \cdot \text{j}^{-1}$) est le coefficient de diffusion à travers la membrane et l_M (cm) l'épaisseur de la membrane

Ainsi on peut écrire : $\alpha_g = D_w / l_w + D_p / \phi_p + K_{MW} (D_M / l_M)$

Contrairement au SPMD, les pores des membranes du POCIS sont plus gros ; il est alors estimé que le transfert *via* la membrane se fait essentiellement par les pores de celle-ci et pas par la membrane elle-même. Le terme α_m est alors négligé et on obtient $\alpha_g = D_w / l_w + D_p / \phi_p$. Le taux d'échantillonnage peut alors être exprimé par l'équation (10) :

$$R_S = \alpha_g A = (D_w / l_w + D_p / \phi_p) A \quad (10)$$

La Figure 31 montre que lorsque la vitesse du courant est nulle, l_w tend vers l'infini ; le coefficient de transfert à travers la couche limite de l'interface eau-membrane D_w / l_w est négligé et le taux d'échantillonnage devient alors :

$$R_S = \frac{D_P \cdot A}{\phi_P} \quad (11)$$

Lorsque le milieu considéré devient plus turbulent, la couche limite s'affine et le taux d'échantillonnage augmente très vite jusqu'à atteindre une valeur maximale $R_{S\max}$ qui correspond à une valeur minimale de la couche limite notée $l_{w\min}$. Dans ce dernier cas de figure, la vitesse du courant n'aura plus aucune influence sur le taux d'échantillonnage et on pourra exprimer le taux d'échantillonnage maximal par l'équation (12) :

$$R_{S\max} = \frac{D_w \cdot A}{l_{w\min}} \quad (12)$$

Les valeurs des taux d'échantillonnages maximaux ne sont pas, à ce jour, connues pour ce qui est des molécules échantillonnées par les POCIS.

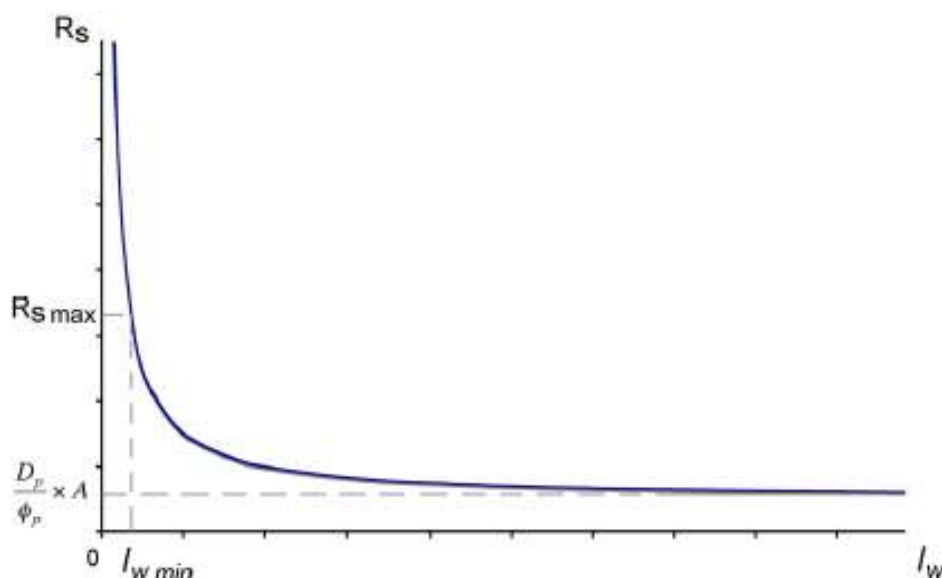


Figure 31 : Variation du taux d'échantillonnage R_S en fonction de l'épaisseur de la couche limite eau – membrane l_w (Mazzella et al., 2008)

Toutefois, d'après une étude de Vermeirssen et al. (2007), pour un échantillonneur passif à adsorbant polaire (de type disque Empore SDB-RPS), la quantité de composés polaires qui s'accumulent est progressivement indépendante de la vitesse du courant quand celle-ci est supérieure à 10 cm.s^{-1} .

6) Effets du biofouling

Même si le POCIS est soumis à moins de risques de formation de biofilm du fait de la nature même de sa structure (membrane en PES), il peut tout de même y avoir un développement de bactéries, algues et autres organismes sur la surface des membranes du fait du temps et du lieu

d'exposition de l'échantillonneur (Lissalde, 2010). La formation de ce biofilm entre la phase aqueuse et la membrane augmente donc le nombre de couches que doit traverser le contaminant pour atteindre le milieu récepteur ce qui peut freiner son accumulation. Peu d'études ont encore été faites à ce jour quant à la réelle influence du biofilm sur le taux d'échantillonnage.

Harman et son équipe ont fait état de l'impact de la présence de biofilm sur l'accumulation des alkylphénols dans le POCIS et dans le SPMD (Harman et al., 2009). Si, comme on aurait pu s'y attendre, les taux d'accumulation dans les SPMD en présence de biofilm sont inférieurs à ceux observés en absence de biofilm ($< 20\%$), ce n'est pas le cas en ce qui concerne les POCIS ; ce qui est en contradiction avec l'hypothèse faite en amont. En effet, l'accumulation des alkylphénols a été plus forte dans les POCIS en présence qu'en absence de biofilm. Cependant on ne peut généraliser car il est probable que l'impact du biofilm sur les taux d'échantillonnage soit composé dépendant.

Bailly et ses collaborateurs ont quant à eux décidé de ne pas excéder 5 jours d'exposition du POCIS dans les effluents d'hôpitaux pour limiter l'effet du biofouling sur l'accumulation des composés pharmaceutiques (Bailly et al., 2013).

Lissalde a étudié la composition du biofilm à la surface de POCIS exposés dans le bassin du Ruiné (Lissalde, 2010). Le biofilm était alors composé de diatomées, de fibres végétales, de sables et limons. Ces POCIS avaient été placés parallèlement et perpendiculairement au flux ; le biofilm était alors plus développé sur ces derniers. L'étude a montré que l'accumulation n'était ni impactée par la position du POCIS ni impactée par la présence du biofilm. L'hypothèse d'une diffusion préférentielle par les pores de la membrane a alors été émise dans ce cas précis de composés hydrophiles.

Le peu de données existantes ne permettent ainsi pas de conclure sur une tendance, il est encore nécessaire d'étudier plus en profondeur, d'une part le biofilm en lui-même et l'accumulation en présence et absence de biofilm pour plusieurs familles de polluants.

c) *Effets de la température*

L'influence de ce paramètre sur le taux d'échantillonnage a été très étudiée car c'est un facteur déterminant dans les lois de diffusion qui régissent le transfert des polluants de la phase aqueuse à la phase réceptrice.

Une étude de Li et ses collaborateurs (Li et al., 2010) a mis en place des calibrations de POCIS « pharmaceutiques » avec trois températures d'exposition dans l'eau différentes (5 ; 15 et 25°C) pour déterminer l'éventuel impact de ce paramètre sur les taux d'accumulation de composés pharmaceutiques, de produits de soins corporels et de perturbateurs endocriniens (Figure 32).

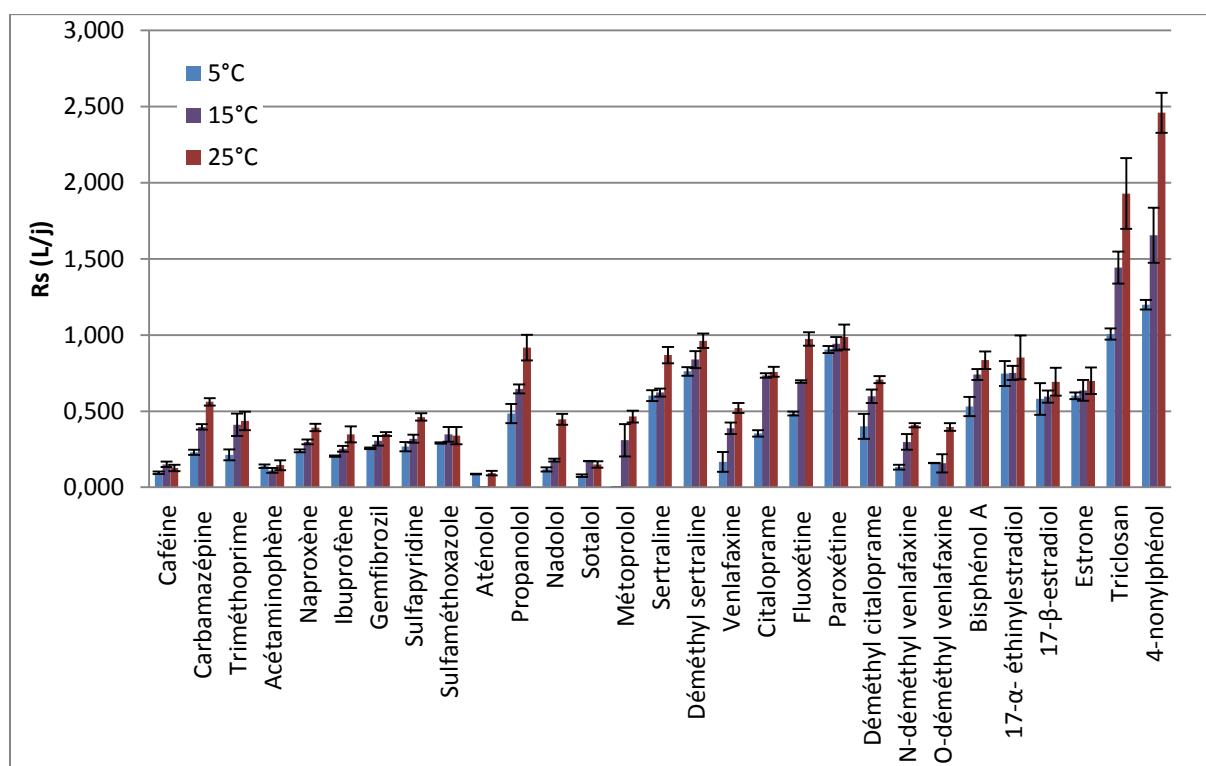


Figure 32 : Influence de la température sur l'accumulation de pharmaceutiques, de produits de soins corporels et de perturbateurs endocriniens (Li et al., 2010)

Il a alors été constaté qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation significative (bien que faible : allant jusqu'à doubler pour certains composés, de 5 à 25°C) du taux d'échantillonnage de manière générale. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus par Togola et Budzinski (2007) sur des composés pharmaceutiques pour des températures de 15 et 21°C.

Ces observations sont en accord avec l'augmentation des coefficients de diffusion lorsque la température augmente.

d) Effets du pH

Du fait de la variabilité des lieux d'exposition des POCIS sur le terrain (rivières, stations d'épuration, etc.), une gamme variée de pH peut être couverte.

Le pH d'un système aquatique va avoir une influence sur les molécules s'y trouvant (spéciation chimique) car il est en lien étroit avec la constante de dissociation pK_a de la molécule considérée. Il peut engendrer l'ionisation ou même avoir un effet sur l'hydrophobicité et la solubilité de cette molécule. Il est donc important de connaître l'influence de ce paramètre sur l'accumulation dans le POCIS.

Belles a déterminé les taux d'accumulation de composés pharmaceutiques et de pesticides à trois pH différents : pH 5, 7 et 10 (Belles, 2012). Cette étude a montré que le pH avait bien un effet significatif sur l'accumulation des composés étudiés dans le POCIS, cet effet étant dépendant des propriétés acido-basiques des analytes. Ainsi, une réduction du R_s de composés acides (tels que l'ibuprofène) avec l'augmentation du pH a été constatée. De plus, une augmentation du R_s de composés basiques (comme la doxépine) a été constatée avec la diminution du pH. Ceci est en adéquation avec les résultats déjà obtenus par Li et ses collaborateurs (2011) pour des pH 3, 7 et 9 testés.

e) Effets de la salinité

De même que pour le pH, la température ou même l'hydrodynamisme, il existe autant de possibilités de salinités différentes que de milieux aquatiques différents. La salinité exprime la masse de sels dissous et est mesurée *via* la conductivité depuis 1978. La salinité va jouer un rôle essentiel dans les équilibres acides-bases. La force ionique est proportionnelle à la salinité ; ainsi plus la salinité sera élevée, plus la force ionique sera élevée ce qui favorise l'établissement d'interactions hydrophobes. La force ionique permet de déterminer l'activité de l'espèce chimique considérée et permet d'accéder au pH. Ainsi le paramètre de salinité sera étroitement lié à celui du pH. Ainsi, l'effet de la salinité sera très composé dépendant.

Belles lors de son étude de l'influence du pH a également étudié l'influence de la salinité sur l'accumulation (Belles, 2012) *via* trois niveaux de salinité couramment rencontrés dans les milieux naturels : 0, 15 et 35 PSU (Practical Salinity Unit). Si de nombreux composés n'ont pas montré d'effet significatif, les composés les plus hydrophobes ont quant à eux été impactés bien que faiblement montrant une diminution de l'accumulation lorsque la salinité augmente (comme montré par Togola et Budzinski en 2007). Le plus fort impact a été

constaté pour l'imipramine, l'irgarol, la prométryne et la terbutryne qui ont subi une baisse d'accumulation consécutive à l'augmentation de la salinité. *A contrario*, le métoxuron et le linuron montrent une augmentation de leur accumulation avec l'augmentation de la salinité.

f) Effets de la matière organique

Il est important de prendre en compte ce paramètre. En effet, les composés organiques (surtout les composés hydrophobes) dissous dans l'eau vont pouvoir interagir avec la matière organique dissoute (ceci est représenté par le coefficient de partage carbone organique/eau Koc). Le POCIS n'échantillonnant que la fraction dissoute, l'interaction avec la matière organique dissoute (MOD) devrait diminuer l'accumulation constatée dans le POCIS.

L'étude menée par Li et ses collaborateurs (2011) avec des taux de matières organiques dissoutes allant de 3 à 5 mg/L, a montré que contrairement à ce qui avait été suspecté, lorsque le taux de MOD augmente, les taux d'accumulation des composés augmentent.

Une étude de Belles (2012) ne rapporte quant à elle qu'un faible effet de la matière organique sur l'accumulation excepté pour les composés les plus hydrophobes et le composé le plus hydrophile qui montrent des accumulations plus faibles.

Charlestra et ses collaborateurs n'ont pas constaté quant à eux d'effet de la matière organique sur l'accumulation (Charlestra et al., 2012).

Pour pallier tous les effets des paramètres environnementaux cités ci-dessus, une approche a été développée : l'utilisation de composés de référence de performance (PRC).

2.2.2.6. Composé de référence et de performance (PRC)

Le POCIS n'est pas le seul échantillonneur passif à subir les effets des conditions environnementales. Il a donc fallu rapidement développer une méthode qui permette de corriger les biais que peuvent engendrer les variations des conditions environnementales sur l'estimation des concentrations. En ce sens, l'USGS a mis en place l'approche PRC sur l'outil SPMD il y a une dizaine d'années (Huckins et al., 2002). Cette approche a été transposée au POCIS par Mazzella et ses collaborateurs (2010) suite à la mise en évidence de la désorption de la déisopropylatrazine (DIA) lors d'une précédente étude (Mazzella et al., 2007).

Le PRC est un composé introduit dans le milieu récepteur (en l'occurrence, la phase dans le POCIS) lors de son montage et ayant tendance à moyennement ou fortement désorber au cours de l'exposition. C'est en mesurant la quantité désorbée de PRC que l'on va pouvoir ajuster les taux d'échantillonnage aux conditions du terrain (comme s'il s'agissait de taux d'échantillonnage déterminés *in situ*).

Pour être envisagé en tant que PRC, un composé doit avoir des caractéristiques spécifiques :

- Il ne doit pas être retrouvé dans le milieu car cela pourrait amener un biais lors de l'estimation de la quantité de PRC perdue lors de l'exposition. Pour éviter cela, l'idéal est d'utiliser des composés marqués avec un isotope stable (C13 ou deutérés) ;
- La désorption ne doit ni être trop faible ni trop importante. Il a été estimé qu'une quantité résiduelle allant de 20 à 80% était adéquate (Huckins et al., 2002) ;
- Il doit se comporter de manière identique aux composés dont il sert à déterminer le taux d'échantillonnage (à la manière d'un étalon interne). L'échange cinétique entre la phase aqueuse et la phase réceptrice doit donc subir les mêmes lois : échange isotrope.

L'approche PRC appliquée au POCIS consiste à déterminer de façon conjointe (souvent en laboratoire) les couples taux d'échantillonnage des composés/ constante d'élimination des PRC. Le taux d'échantillonnage est corrigé au moyen d'une normalisation de ce dernier à la vitesse de désorption du PRC sur le terrain (équation 13) :

$$R_{S \text{ in situ}} = R_{Slabo} \times EAF = R_{Slabo} \times \frac{k_e \text{ in situ}}{k_e \text{ labo}} \quad (13)$$

Où EAF : Environmental Adjustment Factor

L'identification des molécules capables d'être désorbées de manière satisfaisante et dont l'isotropie est confirmée est l'une des principales difficultés dans l'application de l'approche PRC. Depuis la mise en évidence par Mazzella et ses collaborateurs (2007) du potentiel de la DIA D5 en tant que PRC, de nombreuses études ont utilisé avec succès ce composé pour corriger les taux d'échantillonnages d'herbicides suite à l'exposition de POCIS en milieu naturel (Mazzella et al., 2010 ; Miège et al., 2012). La caféine C13 et le salbutamol D3 ont également été identifiés comme PRC et ont été étudiés comme tels lors de nombreux projets de recherche (ECHIBIOTEB ANR Ecotech 2010 ; PEPS LAG ; ZHART...). D'autres travaux ont ensuite identifié des PRC potentiels comme la DEA, l'imidaclopride, le méthomyl, la cyanazine (Poulier, 2014 ; Belles, 2012).

L'application de l'approche PRC au POCIS a montré de réels avantages mais est aujourd'hui de plus en plus remise en cause.

Ainsi, les travaux d'Harman et de ses collaborateurs (2011) ont mis en avant les limites de la correction des taux d'échantillonnage par les PRC : ces derniers, souvent polaires, peuvent être utilisés pour corriger des molécules hydrophobes alors que les mécanismes d'accumulation et de désorption mis en jeu par les molécules et les PRC sont différents.

D'autres travaux ont montré que l'effet de matrice engendré par le polyéthylène glycol (provenant de membranes mal ou non nettoyées) a un impact sur la détermination de la concentration en DIA D5 par des phénomènes de coélution (Guibal et al., 2015).

L'utilisation de l'approche PRC ne corrige pas toujours complètement l'influence des conditions environnementales et doit prendre en compte de nombreux paramètres (affinité avec la phase ; interactions entre PRC, analytes et membranes...) mais semble profitable dans la majorité des cas où elle est utilisée (Dalton et al., 2014 ; Aminot, 2013).

L'outil POCIS est donc complexe et il est nécessaire d'étudier en profondeur son fonctionnement afin de pouvoir un jour l'appliquer de façon fiable et robuste pour une large gamme de composés et de matrices.

Synthèse

En étudiant la bibliographie, certains éléments se dégagent :

- La gamme de pesticides disponibles sur le marché ne cesse d'évoluer au gré des réglementations et des pesticides interdits depuis plusieurs années (ou leurs produits de dégradation) sont régulièrement retrouvés lors des suivis de contamination. La constante révision des textes montre une prise de conscience de l'enjeu environnemental découlant de l'utilisation de ces molécules. Cette évolution réglementaire ouvre la voie à la recherche scientifique pour la mise en place de techniques d'échantillonnage et d'analyses toujours plus performantes.
- Dans un but d'innovation, la recherche de techniques d'échantillonnage qui allieraient coût raisonnable, logistique moindre et bonne représentativité de la contamination en polluants organiques est primordiale. Dans cette optique, les échantillonneurs passifs présentent des avantages certains. La facilité de mise en œuvre, l'autonomie apportée (aucun apport d'énergie n'est nécessaire) et la capacité d'échantillonner les contaminants de manière continue font des échantillonneurs passifs un outil de choix. Ils permettent, grâce à leur exposition continue *in situ*, d'avoir une sensibilité accrue (avec un temps d'exposition suffisamment important) d'accéder à des concentrations moyennées représentatives d'un état moyen du milieu considéré contrairement à la technique conventionnelle d'échantillonnage ponctuel qui ne donne qu'une image de la contamination à un instant t.
- Le POCIS permet d'échantillonner une large gamme de pesticides avec tous les avantages précédemment cités, mais il présente l'inconvénient de devoir être calibré préalablement en amont pour chacune des molécules. Sachant que l'accumulation peut être impactée par les conditions environnementales, la question de la représentativité des taux d'échantillonnage se pose. Une calibration *in situ* pour chaque site où des POCIS sont exposés serait idéale mais trop contraignante. L'approche PRC peut minimiser les écarts entre conditions d'exposition des POCIS au laboratoire et conditions d'exposition sur site mais elle ne peut être appliquée à tous les composés.

- Approfondir les recherches sur le POCIS, son mode de fonctionnement et les processus de diffusion qui entrent en jeu lors de l'accumulation dans le POCIS est nécessaire car aujourd'hui les connaissances restent limitées. La gamme de composés organiques pour lesquels on possède des estimations du taux d'échantillonnage est encore restreinte et l'impact potentiel des conditions environnementales est encore peu documenté ; d'autres calibrations seront donc nécessaires.
- Il est important également de développer l'approche PRC et les impacts possibles des conditions environnementales sur la désorption du PRC pour pouvoir avoir un jour une évaluation semi-quantitative voire quantitative fiable.

Objectifs de thèse

La réglementation sur l'eau ne cesse d'évoluer et avec elle, les normes de qualité environnementales sont toujours plus basses. Pour répondre aux exigences des textes, le seul choix possible est l'innovation. La synthèse bibliographique a fait ressortir l'intérêt des échantillonneurs passifs (en particulier le POCIS) mais a aussi mis en avant les limites possibles de ces outils. Dans ces travaux de thèse, le POCIS a été utilisé pour évaluer la contamination en pesticides de bassins versants languedociens dans le cadre d'un projet de recherche collaborative : le projet Phyt'eau BV Mod.

Les travaux de recherche conduits lors de cette thèse se sont attachés à évaluer le POCIS comme outil d'échantillonnage intégré dans une problématique d'emploi de produits phytosanitaires dans le système « agriculture-eau-environnement » à l'échelle du bassin versant. Dans ce but, les POCIS ont été calibrés en laboratoire et exposés sur sites. Des taux d'échantillonnage ont été déterminés et l'impact des paramètres d'exposition ont été étudiés pour essayer d'avoir une estimation au plus proche de la réalité des concentrations en pesticides dans les milieux considérés.

Dans un premier temps, des POCIS et des prélèvements automatisés ont été effectués sur les différents sites d'étude afin de sélectionner les molécules cibles. Il a fallu ensuite appliquer des méthodes analytiques d'extraction des eaux adaptées aux composés cibles pour évaluer leurs teneurs dans les eaux de préleveurs automatiques et d'aquariums de calibration.

Du fait de leur situation géographique, les sites d'étude sont soumis à des conditions climatiques particulières qui entraînent des fluctuations des niveaux d'eau et des conditions hydrodynamiques allant de l'état sec jusqu'à la crue. L'impact de ces conditions d'exposition sur l'accumulation dans le POCIS a été étudié.

Une première calibration a été faite dans le but d'évaluer l'impact des conditions d'exposition du POCIS (hydrodynamisme, position du POCIS), l'impact du type de solvant d'enrobage de la phase pour confirmer ou infirmer les premières observations faites par Belles (Belles 2012) lors de ses travaux de thèse et tester la désorption de composés pour évaluer leur utilisation possible en tant que PRC. Des taux d'échantillonnage ont été déterminés pour certains composés.

Parallèlement, des POCIS ont été exposés sur le terrain en triplicats et ont montré des disparités d'accumulation des molécules et de désorption des PRC. Pour savoir si l'assèchement du POCIS dans ces milieux a provoqué les disparités constatées et connaître l'impact potentiel de cet assèchement, une deuxième calibration a été effectuée.

Lors de cette calibration, des POCIS ont été mis à sec pendant un à plusieurs jours afin de voir si le POCIS est conservatif dans des milieux soumis à ces conditions extrêmes. L'étude du comportement du PRC a également été faite lors de cette calibration pour voir si, comme le suggère la bibliographie, le PRC corrige les variations dues aux conditions environnementales, en l'occurrence la mise à sec du POCIS.

Parallèlement, de nouveaux POCIS ont été exposés sur le terrain et des échantillons d'eau ont été prélevés (échantillonnage ponctuel et échantillonnage automatique) et analysés. Ceci a permis de suivre l'évolution des teneurs en pesticides de chacun des sites étudiés et de dégager des tendances. La comparaison des résultats obtenus en laboratoire et ceux obtenus sur le terrain a permis de conclure quant à l'utilité des dispositifs POCIS pour l'étude de sites soumis à des écoulements intermittents. Ces résultats ainsi que la deuxième calibration font l'objet de la publication du chapitre 4.

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Ce chapitre a pour but de présenter l'objet de ces travaux de thèse : le projet Phyt'eau BV Mod. Dans un premier temps, une présentation des objectifs du projet, des sites d'études, des plans d'échantillonnage et des molécules ciblées lors de ces travaux de thèse est faite.

Dans un deuxième temps, une description des techniques d'extraction et d'analyse des échantillons collectés est donnée avec le contrôle qualité (limites de quantification, cartes de contrôle...) qui y est associé.

.

Partie 1 : Projet, sites d'étude, préparation et extraction des échantillons

1.1. Le projet Phyt'eau BV Mod

1.1.1. Contexte et but du projet

Financé par Oséo, le FEDER (Fonds Européen de Développement Régional) et la région Languedoc-Roussillon, le projet Phyt'eau BV Mod est un projet de recherche et de développement collaboratif entre trois partenaires :

- Envilys : bureau d'étude, prestataire de service en qualité agro-environnementale (conseil aux producteurs et gestionnaires de territoire) ;
- UMR LISAH (Laboratoire d'étude des Interactions Sol, Agrosystème, Hydrosystème) : spécialiste de l'étude du fonctionnement physique et hydrologique des paysages cultivés ;
- Eurofins IPL Sud (ex IPL SED Méditerranée) : laboratoire d'analyse des eaux.

Le projet s'inscrit dans une politique de gestion des risques naturels (érosions, inondations, etc.) et dans une problématique de pollution diffuse des eaux de surface et souterraines en produits phytosanitaires. Le choix de s'axer sur la thématique « eau et pollution » est dû :

- à un besoin réel sur le terrain : présence de pesticides dans les eaux superficielles et souterraines, insuffisance des dispositifs de lutte, absence d'outils de modélisation adapté à une représentation des transferts de polluants en bassin versant agricole anthropisé...
- à un contexte réglementaire précis : l'engagement 101 du Grenelle de l'Environnement, la DCE...

L'engagement 101 du Grenelle, pris en 2006 par le gouvernement, prévoyait la protection de 500 captages d'eau (liste établie en 2009 dans le cadre de la loi Grenelle I) destinée à la consommation humaine prioritaires parmi les 2250 captages les plus menacés par les pollutions diffuses d'origine agricole (nitrates et pesticides). Aujourd'hui, le nombre de captages prioritaires a été ramené à 532 (Ministère de l'Ecologie du Développement durable et de l'Energie, 2012a). Le dispositif de protection à appliquer est quasi identique à celui des zones soumises aux contraintes environnementales (ZSCE) de l'article 21 de la LEMA (loi sur l'eau et les milieux aquatiques du 30 décembre 2006).

L'application de la DCE (confère chapitre 1 : § 1.6.1.3.) passe notamment par la mise en place d'actions préventives (agricoles ou non agricoles) à l'échelle de l'aire d'alimentation des captages en eau potable (article 7 de la DCE).

Ce constat de contamination globale et le contexte réglementaire amènent à se poser des questions : Quelles pratiques peuvent limiter la pression phytosanitaire ? Quels aménagements apporter pour réduire les impacts sur la qualité des eaux ? Le travail à accomplir pour répondre à ces interrogations notamment *via* des outils d'aide à la décision est une tâche de grande envergure.

Le projet Phyt'eau s'inscrit dans cette dynamique à l'échelle régionale (Languedoc-Roussillon). Ceci n'est pas anodin compte tenu de la présence de pas moins de 138 captages présentant des problèmes de pollution aux phytosanitaires, dont 30 d'entre eux (soit environ 6%) font partie des captages prioritaires. Cette pollution impacte particulièrement le vignoble languedocien et plus généralement le milieu viticole méditerranéen. Ceci est dû à trois facteurs principaux :

- l'utilisation en quantité d'herbicides et de fongicides,
- un couvert discontinu du sol qui favorise fortement les phénomènes de ruissellement et d'érosion,
- des précipitations intenses qui amènent à un fort ruissellement et des sécheresses qui augmentent le temps de résidence des pesticides à la surface du sol.

Le but du projet, a donc été de créer un outil intégré de modélisation du système « agriculture - eau – environnement » à l'échelle du bassin versant et de proposer des nouvelles méthodes analytiques de micropolluants organiques.

L'élaboration de cet outil - par le LISAH et Envilys - capable de simuler les flux d'eau et de pesticides sur un bassin versant agricole tient compte de plusieurs facteurs :

- les processus hydro-chimiques majeurs du fonctionnement de l'hydrosystème ;
- les contraintes anthropiques liées à l'agrosystème (pratiques culturales, aménagements et autres changements d'occupation des sols).

En parallèle, la gestion de la qualité des eaux nécessite la mise en place d'une stratégie d'échantillonnage optimale pour quantifier les substances actives présentes dans le milieu et

ce, de manière adaptée au contexte climatique et au fonctionnement hydrologique du bassin versant considéré. Dans la quasi-totalité des cas, la quantification se fait par échantillonnage ponctuel (opérationnel, mais peu représentatif) et rarement par échantillonnage automatisé (fiable en termes de flux et suivi de dynamique, mais coûteux et consommateur de temps). L'échantillonnage passif permet d'envisager de nouvelles perspectives telles que l'échantillonnage intégré sur un temps d'exposition donné, la mesure de la concentration d'un polluant au moment du relargage dans l'environnement ou encore la détection de sources de pollution.

C'est pour répondre à ces attentes au niveau de la quantification des polluants que ce sujet doctoral a été mis en place dans le cadre du projet Phyt'eau BV Mod.

L'objectif final du projet Phyt'eau BV Mod est donc le développement et la mise en place d'un outil intégré d'aide à la décision qui combinerait mesures (terrain, et détermination en laboratoire) et plate-forme de simulation pour :

- simuler des flux d'eau et de polluants sur un territoire donné, et par conséquent contribuer à limiter l'impact des pratiques agricoles sur l'environnement,
- amener des informations nouvelles sur les flux de produits phytosanitaires.

Cet outil vise à apporter des solutions validées scientifiquement aux décideurs, pour mettre en œuvre des actions pertinentes sur les territoires et évaluer leur efficacité.

Ce travail traite donc la part métrologique et analytique du projet. Le but étant d'adapter l'outil échantillonneur passif (le POCIS) pour le rendre utilisable en conditions réelles et discontinues d'écoulement.

Tout ceci, en vue d'une interaction forte entre métrologie et modélisation : la quantification des pesticides par échantillonnage passif doit, en effet, à terme, permettre d'alimenter la modélisation des flux pour la validation et le contrôle des simulations. Inversement, la simulation des chroniques de pesticides dans les eaux doit permettre de mieux comprendre et d'identifier la dynamique des flux de pesticides que le capteur passif aura intégrés durant sa période d'exposition. Pour mener à bien ces objectifs d'étude, trois sites de travail ont été sélectionnés.

1.1.2. Les sites d'études

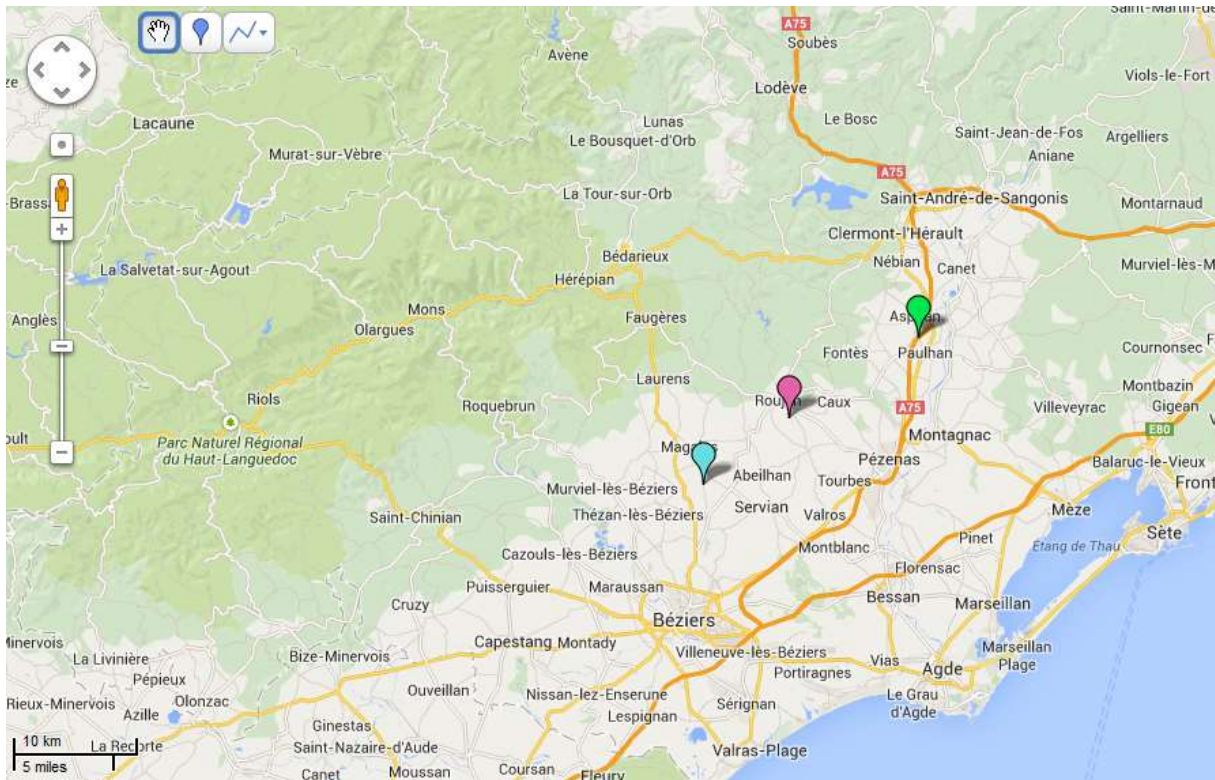
Les travaux se sont donc divisés en deux parties : une étude de l'outil échantillonneur passif en laboratoire et son application sur des bassins versants pilotes.

Un bassin versant est un territoire délimité par une ligne de partage des eaux (lignes de crête) où l'ensemble de l'eau de surface (un cours d'eau et ses affluents) et de ruissellement pluvial convergent par gravité vers l'embouchure du cours d'eau principal appelée exutoire. Comme tous les cours d'eau se jettent dans un cours d'eau de plus grande importance, le bassin versant d'un cours d'eau est composé par l'assemblage de sous-bassins versants de ses affluents. Un bassin versant possède des caractéristiques qui lui sont propres : taille, forme, densité du réseau hydrographique, relief, nature du sol, occupation du sol (cultures, habitations...), climat, urbanisation, activités humaines, etc. Quand des problèmes liés à la quantité et à la qualité de l'eau surviennent du fait de l'aménagement du territoire et de l'utilisation de l'eau pour les activités qui en découlent, des impacts sur la faune, la flore, l'économie et la santé peuvent être constatés.

Les bassins versants étudiés lors de ces travaux sont soumis au climat méditerranéen (été chaud et sec / hiver doux et humide). Les affluents du cours d'eau considéré sont pratiquement toujours à sec avec des phénomènes de variation de débit très violents (phénomène cévenol), ce qui fait l'originalité du projet, car à notre connaissance, l'utilisation d'échantillonneurs passifs de type POCIS dans ce type de milieu n'a pas encore été faite à ce jour.

Les sites d'étude sont au nombre de trois : Roujan, Puissalicon, Paulhan (Figure 33).

Leur description plus détaillée est donnée ci-dessous, sachant que chaque site est en majorité constitué de cultures viticoles et de quelques parcelles en jachère.



Coordonnées des points de prélèvement : Puissalicon (43,44267N/3,23546E), exutoire Roujan
(43,49159N/3,32128E), Paulhan (43,55070N/3,45281E)

Figure 33 : Localisation des sites d'études (d'Ouest en Est : Puissalicon, Roujan, Paulhan)

1.1.2.1. *Le site de Roujan*

Ce site servira de référence pour valider la démarche de modélisation car c'est celui possédant l'historique le plus complet. En effet, il a bénéficié d'un suivi des flux d'eau et de matière depuis 15 ans et, a été classé parcelle ORE (Observatoire de Recherche en Environnement) sous le nom ORE OMERE (Observatoire Méditerranéen de l'Environnement Rural et de l'Eau) depuis 2003.

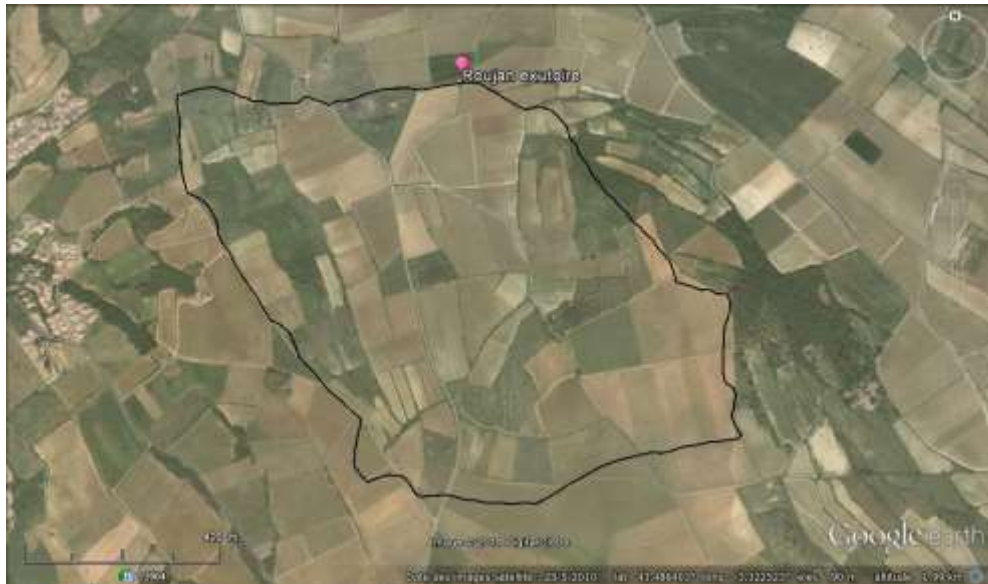
Le bassin versant de Roujan d'environ 91 hectares (ha) est un sous-bassin versant (11000ha) de la Peyne, un affluent du fleuve Hérault (Figure 34).

Il est soumis à un climat méditerranéen sub-humide à saison sèche prolongée. La température moyenne annuelle est de 14°C. Depuis 1992, deux paramètres intervenant dans le bilan hydrique sont suivis :

- La pluviométrie : avec une médiane de 634mm, un maximum à plus de 1400mm en 1996 et, un minimum à moins de 400 mm en 2005. Il y a deux périodes de pluies, au

printemps et en automne, avec généralement des précipitations intenses sur un laps de temps court.

- L'évapotranspiration potentielle (c'est-à-dire la quantité d'eau susceptible d'être évaporée sous un climat donné par un couvert végétal continu dont l'alimentation en eau n'est pas limitante) : avec une moyenne annuelle de 1102mm avec peu de variabilité d'année en année.



Le point de prélèvements sur ce site se situe à l'exutoire du bassin versant (indiqué en rose ici)

Figure 34 : Carte du bassin versant de Roujan

Les sols du bassin versant sont à majorité calcaires et limoneux et se sont développés à partir de sédiments lacustres, marins et fluviaux du Miocène (Figure 35).

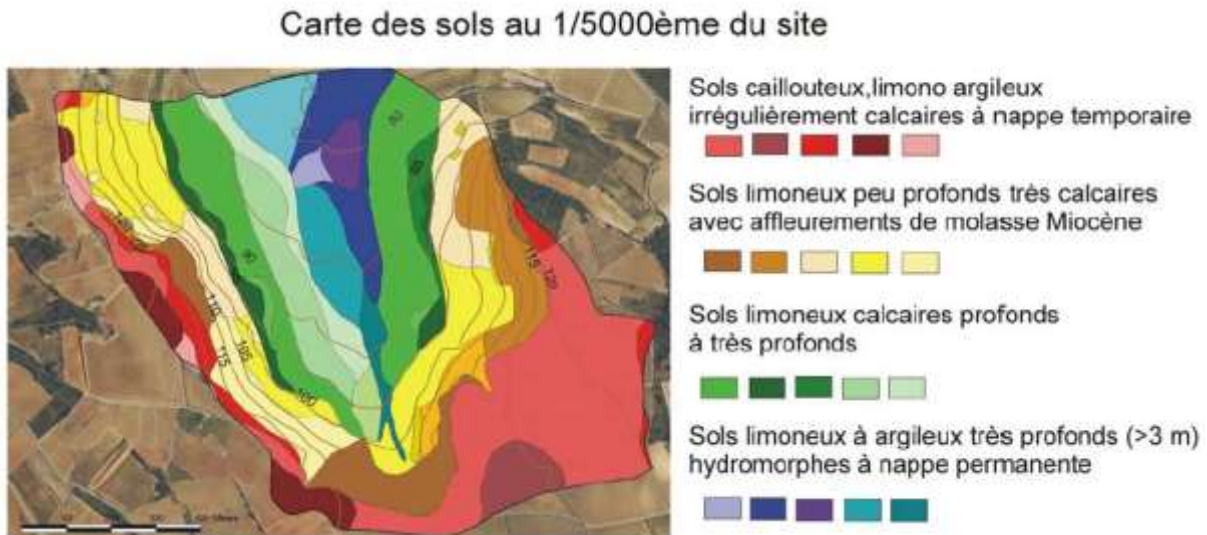


Figure 35: Carte des sols du bassin versant de Roujan (ORE OMERE, 2014)

Le site, fortement anthropisé, est composé de plateaux et terrasses (aménagement des versants pentus) et est ceinturé par un dense réseau de fossés (d'environ 11km) destinés à évacuer les crues.

Les parcelles, de petites dimensions, sont à dominante viticole (environ 71ha soit 78% de la surface totale du bassin versant) avec des vignes palissées facilitant la mécanisation.

L'entretien de ces parcelles se fait de plusieurs manières :

- Par travail du sol de l'inter rang qui combine à la fois ameublissement et désherbage mécanique. Ce dernier consiste au retournement, à l'enfouissement ou à la destruction des parties herbacées des adventices (travail peu profond). C'est ce type d'entretien qui est privilégié associé à un désherbage chimique du rang de vigne.
- Par désherbage chimique total du sol (utilisation de pesticides). Ce type d'entretien est en forte régression ; seule une parcelle expérimentale maintient cette méthode sur le bassin versant de Roujan.

L'impact de ces pratiques culturales et de deux autres méthodes d'entretien (application d'herbicide post levée et enherbement de l'inter rang) sur le ruissellement et l'érosion a été étudié sur une parcelle à Puisserguier (Hérault) entre 2002 et 2005. Il en résulte que le désherbage chimique total est la technique qui apporte le plus de ruissellement et d'érosion. Le travail du sol engendre un ruissellement et une érosion respectivement deux fois et quatre fois moins important que pour le désherbage chimique (Chambre d'Agriculture de l'Hérault, 2006). Le travail du sol favorise les phénomènes d'infiltration et la minéralisation des nutriments organiques ce qui permet une bonne santé biologique du sol mais il est plus onéreux que les autres techniques.

Le réseau de fossé favorise l'infiltration des pesticides dans la nappe (contamination des eaux souterraines). De plus, les fossés augmentent la quantité de pesticides susceptibles d'atteindre les eaux du bassin versant du fait de la circulation rapide des eaux (ruissellement) qui empêche la dégradation des pesticides par les microorganismes du sol, les eaux contaminées sont alors acheminées jusqu'à l'exutoire.

1.1.2.2. *Le site de Puissalicon*

Situé dans la vallée du Libron (entre l'Orb et l'Hérault), le bassin versant de Puissalicon s'étend environ sur 90ha avec un axe principal plus ou moins naturel. Le transfert des pesticides se fait majoritairement en eaux superficielles peu profondes (ruissellement). Or, ces eaux alimentent la nappe où un captage est effectué. Le captage est aujourd'hui à l'arrêt pour cause de contamination.

Sur ce site, il y avait deux points de prélèvement : un en amont et un en aval. Suite à des actes de vandalisme répétés, le point à l'aval a été abandonné.

La carte du bassin versant (Figure 36) montre un découpage de celui-ci en petites unités de surface (SU) c'est-à-dire des unités homogènes du point de vue de leur fonctionnement hydrologique. Les propriétés pédologiques des sols sont indiquées dans le tableau en légende :

- Argiles (Arg), limons fins (LF), limons grossiers(LG), sable fin (SF), sable grossier (SG), taux de cailloux (Cx), terre fine (TF), matière organique (MO) sont donnés en grammes par kilogramme de sol ;
- La densité apparente (DensApp) est indiquée en kg.dm^{-3} ;
- Les altitudes des horizons inférieur (Hinf) et supérieur (Hsup) sont données en cm
- Le pH est également indiqué.

Sur la carte, le réseau hydrographique est représenté en bleu et le point de prélèvements est indiqué.

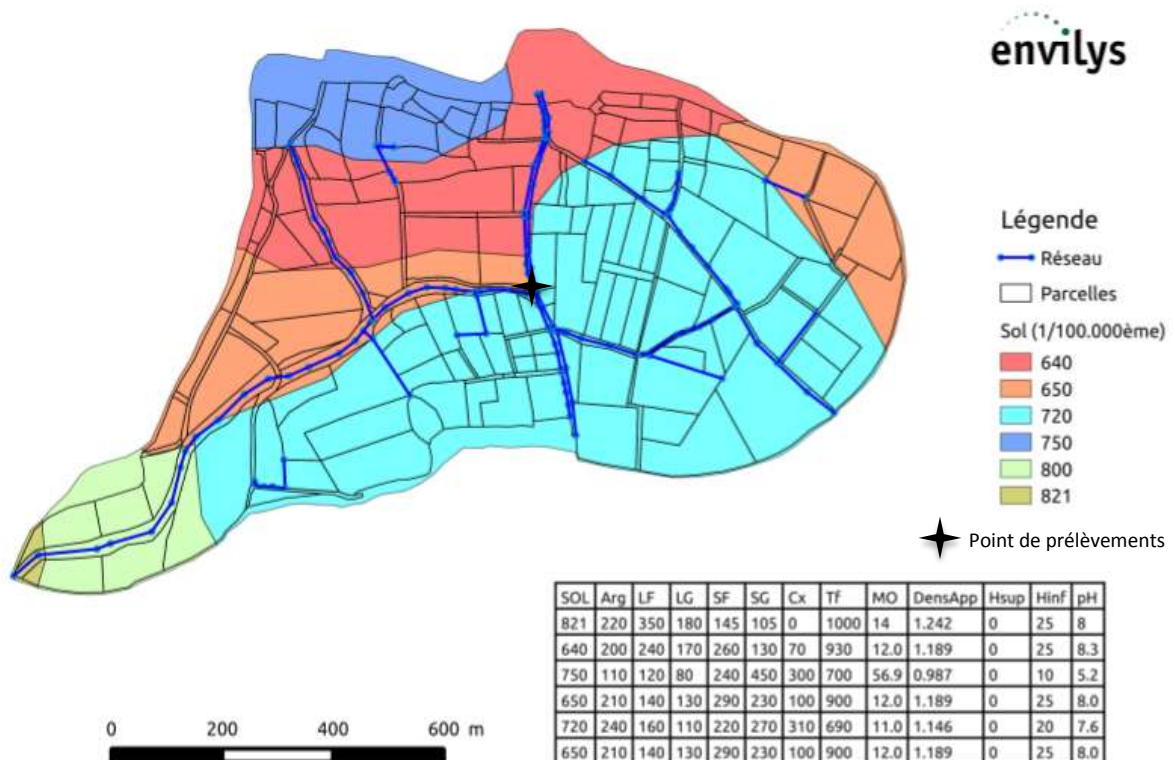


Figure 36 : Carte du bassin versant de Puissalicon (source : Envilys)

1.1.2.3. Le site de Paulhan

Situé dans la vallée de l'Hérault, le bassin versant de Paulhan s'étale sur environ 180ha. L'étude pédologique a montré la prédominance de sols bruns calcaires (calcosol). Ce sont des sols fréquemment rencontrés en milieu méditerranéen et formés de trois couches : la roche mère (riche en calcaire), un horizon A calcaire (complexe argile-humus- CaCO_3) et un horizon S calcaire (formé par l'altération des minéraux) (Ruellan, 2010). Ce sont des sols peu filtrants où l'écoulement de surface est important.

L'alimentation en eau potable de la ville de Paulhan se fait par une seule ressource : le captage du Rieu. Ce captage fait l'objet d'une surveillance poussée *via* deux réseaux :

- L'Autorité Régionale Sanitaire (ARS) ;
- Le réseau ADES (banque nationale d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines).

Ce suivi a montré de fréquents dépassements des normes de qualité concernant les pesticides, et en particulier d'herbicides : simazine, DIA, terbuthylazine et AMPA (acide aminométhylphosphonique – produit de dégradation du glyphosate) qui ont respectivement présenté des dépassements de normes dans 95% ; 25% ; 2,5% et 6% des analyses effectuées.

C'est pour cette raison que la ville de Paulhan s'est engagée dans un programme de reconquête de la qualité de son eau *via* le « défi pesticides » et le projet Phyt'eau BV Mod.

La carte du bassin versant de Paulhan présente, de la même manière que la carte du bassin versant de Puissalicon, les caractéristiques pédologiques, le réseau hydrographique et le point de prélèvements du site.

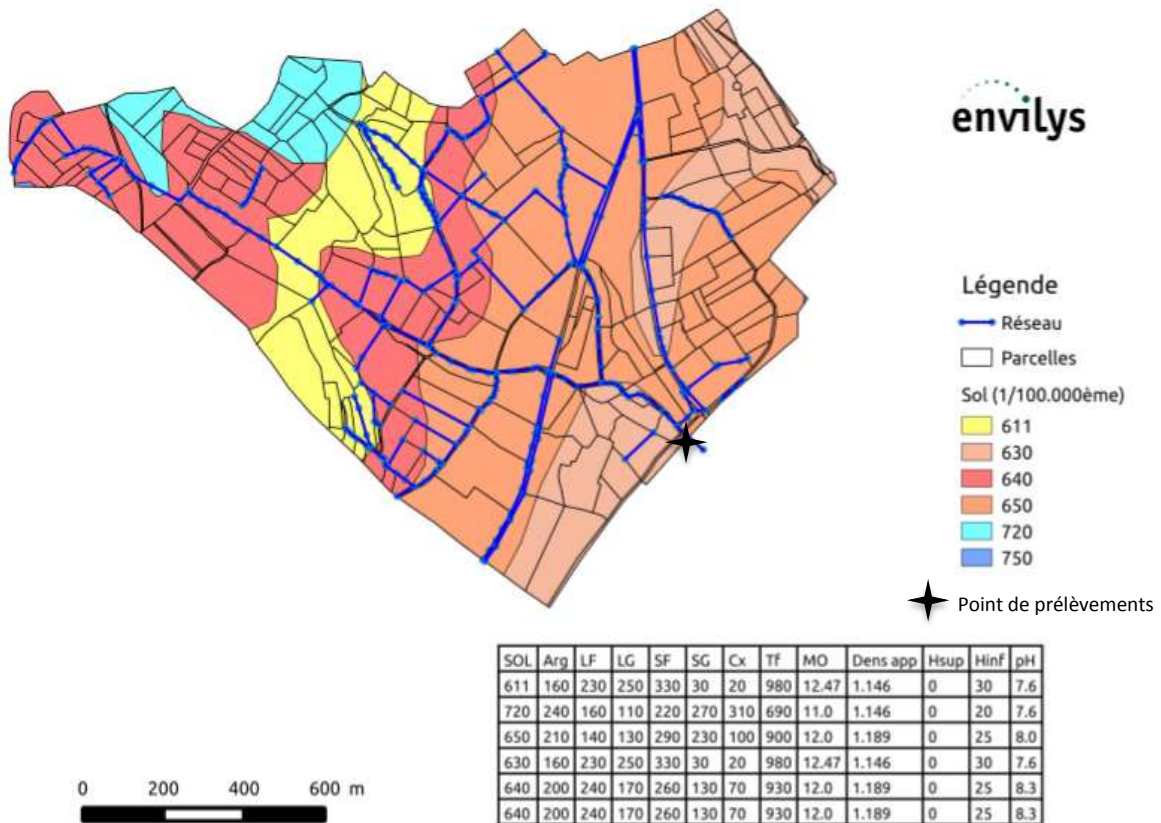


Figure 37 : Carte du bassin versant de Paulhan (source : Envilys)

1.1.2.4. Plans d'échantillonnage

a) *Echantillonnage automatisé*

Ces trois sites ont été choisis du fait de leur « ressemblance » ce qui en fait un avantage quant à la gestion mais aussi quant au fait que l'outil de modélisation est récent. Chacun des sites dispose de dispositifs venturi. 90% des crues passent par le venturi qui permet de déterminer la hauteur d'eau. Un radar permet également de détecter un débit suffisant pour enclencher un échantillonneur automatique possédant 24 godets (il y a un échantillonneur automatique par site). Les échantillons sont prélevés à partir d'un seuil d'écoulement dans le canal Venturi puis en fonction de la hauteur d'eau dans ce même canal. Les sites sont également équipés d'une sorte de « cuvette » qui va permettre d'accueillir la cage où sont disposés les POCIS (Figure 38).



Figure 38 : Organisation d'un site d'étude, exemple du site de Paulhan

Au total, 177 échantillons d'eau ont été prélevés sur les différents sites essentiellement lors de l'année 2013. Les échantillons ont été récupérés en majorité sur le site de Paulhan (113 échantillons). Sur le site de Puissalicon et de Roujan, 44 et 20 échantillons ont été respectivement récupérés. Ces disparités sont principalement dues à l'hydrologie des sites et le choix du paramètre d'asservissement de l'échantillonneur automatique ; en effet, il y a eu de plus nombreuses crues sur Paulhan que sur les autres sites et les prélèvements s'effectuent à une certaine hauteur d'eau dans le Venturi (ainsi si cette hauteur n'est pas atteinte aucun prélèvement n'est fait comme ce fut le cas pour Puissalicon et Roujan sur certaines périodes).

Les préleveurs automatiques prélèvent les échantillons en période de crue. Quelquefois, l'eau coule toujours dans le dispositif venturi mais à un niveau trop faible pour être prélevée comme expliqué précédemment, c'est le cas pour le site de Paulhan. Quelques échantillons ponctuels ont donc été prélevés lors de la récupération des POCIS quand l'on se trouvait dans ce cas de figure. Ainsi, 9 prélèvements ponctuels ont été effectués sur le site de Paulhan et sont indiqués dans le Tableau 5.

Le Tableau 5 énumère les échantillons récupérés pour chacun des sites au cours des travaux de cette thèse.

Tableau 5 : Echantillons récupérés dans les échantillonneurs automatiques

	Roujan	Puissalicon	Paulhan	Prélèvements ponctuels Paulhan
décembre 2011			23 échantillons le 09/12/11	
mars 2013		17 échantillons le 06/03/13	5 échantillons le 05/03/13 3 échantillons le 06/03/13 1 échantillon le 07/03/13 5 échantillons le 11/03/13 3 échantillons le 20/03/13 1 échantillon le 21/03/13 2 échantillons le 23/03/13 4 échantillons le 24/03/13	
avril 2013			5 échantillons le 26/04/13	
mai 2013		2 échantillons le 18/05/13	2 échantillons le 17/05/13 5 échantillons le 18/05/13	1 prélèvement le 03/05/13 2 prélèvements le 29/05/13
juin 2013			14 échantillons le 09/06/13 2 échantillons le 11/06/13 1 échantillon le 12/06/13 1 échantillon le 13/06/13 1 échantillon le 14/06/13 1 échantillon le 15/06/13 1 échantillon le 16/06/13 1 échantillon le 17/06/13 1 échantillon le 18/06/13 1 échantillon le 19/06/13 1 échantillon le 20/06/13 1 échantillon le 21/06/13 1 échantillon le 22/06/13 2 échantillons le 23/06/13 9 échantillons le 24/06/13	1 prélèvement le 10/06/13 1 prélèvement le 26/06/13
octobre 2013	20 échantillons le 04/10/13	21 échantillons le 04/10/13	15 échantillons le 04/10/13	
novembre 2013		4 échantillons le 18/11/13	1 échantillon le 18/11/13	
mars 2014				1 prélèvement le 03/03/14
avril 2014				1 prélèvement le 05/04/14
mai 2014				1 prélèvement le 07/05/14
juin 2014				1 prélèvement le 04/06/14

6) *Echantillonnage passif*

En parallèle de l'échantillonnage automatisé, des POCIS ont été posés sur les différents sites. Au début des travaux de thèse, seuls les sites de Puissalicon et Paulhan étaient équipés des dispositifs d'échantillonnage automatisé et des « cuvettes » pour les POCIS. Des POCIS ont été posés dans un premier temps afin de faire du *screening* sur le terrain et sélectionner les molécules à cibler. Puis, des POCIS ont été posés chaque mois en triplicats sur chacun des sites de mai 2013 à juin 2014.

Le Tableau 6 présente les échantillonneurs passifs récupérés sur les divers sites d'étude.

Tableau 6 : Echantillons POCIS récupérés sur les trois sites d'étude

	Lieu de pose/retrait	Date de pose	Date de retrait	Temps d'exposition (j)
	Puissalicon amont	27/09/2011	22/11/2011	55
	Puissalicon aval	27/09/2011	22/11/2011	55
	Puissalicon amont	27/09/2011	22/11/2011	55
	Puissalicon aval	27/09/2011	22/11/2011	55
	Paulhan	23/11/2011	01/12/2011	7
	Paulhan	23/11/2011	09/12/2011	15
	Puissalicon aval ruisseau	09/12/2011	21/12/2011	12
	Paulhan	09/12/2011	21/12/2011	12
	Paulhan	09/12/2011	11/01/2012	33
	Paulhan	20/12/2011	11/01/2012	22
Posés en triplicats	Puissalicon amont	29/05/2013	26/06/2013	28
	Paulhan	29/05/2013	26/06/2013	28
	Roujan	29/05/2013	26/06/2013	28
	Puissalicon amont	26/06/2013	26/07/2013	30
	Paulhan	26/06/2013	26/07/2013	30
	Roujan	26/06/2013	26/07/2013	30
	Puissalicon amont	26/07/2013	26/08/2013	30
	Paulhan	26/07/2013	26/08/2013	30
	Roujan	26/07/2013	26/08/2013	30
	Puissalicon amont	26/08/2013	23/09/2013	29
	Paulhan	26/08/2013	23/09/2013	29
	Roujan	26/08/2013	23/09/2013	29
	Puissalicon amont	23/09/2013	22/10/2013	30
	Paulhan	23/09/2013	05/11/2013	44
	Roujan	23/09/2013	05/11/2013	44
	Puissalicon amont	22/10/2013	03/12/2013	42
	Paulhan	05/11/2013	03/12/2013	28
	Roujan	05/11/2013	03/12/2013	28
	Puissalicon amont	03/12/2013	02/01/2013	30
	Paulhan	03/12/2013	02/01/2013	30
	Roujan	03/12/2013	02/01/2013	30
	Puissalicon amont	03/03/2014	05/04/2014	34
	Paulhan	03/03/2014	05/04/2014	34
	Roujan	03/03/2014	05/04/2014	34
	Puissalicon amont	05/04/2014	07/05/2014	33
	Paulhan	05/04/2014	07/05/2014	33
	Roujan	05/04/2014	07/05/2014	33
	Puissalicon amont	07/05/2014	04/06/2014	28
	Paulhan	07/05/2014	04/06/2014	28
	Roujan	07/05/2014	04/06/2014	28
	Puissalicon amont	04/06/2014	04/07/2014	30
	Paulhan	04/06/2014	04/07/2014	30
	Roujan	04/06/2014	04/07/2014	30

1.1.3. *Choix des molécules d'intérêt*

Au début du projet, il a été décidé de faire un screening sur 119 pesticides connus et largement utilisés dans le domaine agricole (analyse multirésidus utilisée en routine au sein d'IPL SED Méditerranée, aujourd'hui Eurofins).

Certains pesticides ont été sélectionnés du fait de leur présence dans la liste des substances prioritaires instaurée par la DCE (comme l'alachlore ou l'isoproturon). D'autres pesticides et leurs métabolites ont été recherchés dans le but d'être au maximum représentatifs des usages locaux, régionaux et même nationaux :

- Les aryloxyacides entrent dans la composition de nombreuses préparations commerciales mises sur le marché (Fournier, 2009) et sont parmi les pesticides les plus quantifiés en France métropolitaine (2,4-D ; 2,4-MCPA) (Commissariat général au développement durable, 2013) ;
- De nombreux herbicides et leurs métabolites sont fréquemment rencontrés dans le bassin Rhône Méditerranée Corse (atrazine, métolachlore, bentazone, diflufénicanil...) (Commissariat général au développement durable, 2011).

On retrouve également des pesticides fréquemment rencontrés dans la littérature comme les azoles (tébuconazole, myclobutanil...) (Colosio et al., 2012 ; Li et al., 2014) et plus généralement les fongicides (métalaxyl, triadiméfon...) (Celeiro et al., 2014 ; Xue et al., 2014).

Parmi ces 119 pesticides, on retrouve une majorité d'herbicides (48%) et de fongicides (23%), on retrouve également des insecticides et des métabolites (d'herbicides pour la majeure partie). Ces pesticides figurent parmi ceux utilisés couramment en viticulture, mais aussi en culture céréalière ; ceci n'est pas étonnant car ce sont les cultures majoritaires en Languedoc Roussillon (Figure 39). On note toutefois la présence du 2,6-dichlorobenzamide, un métabolite du dichlobénil (herbicide interdit en 2008) principalement utilisé pour le traitement de la lavande.

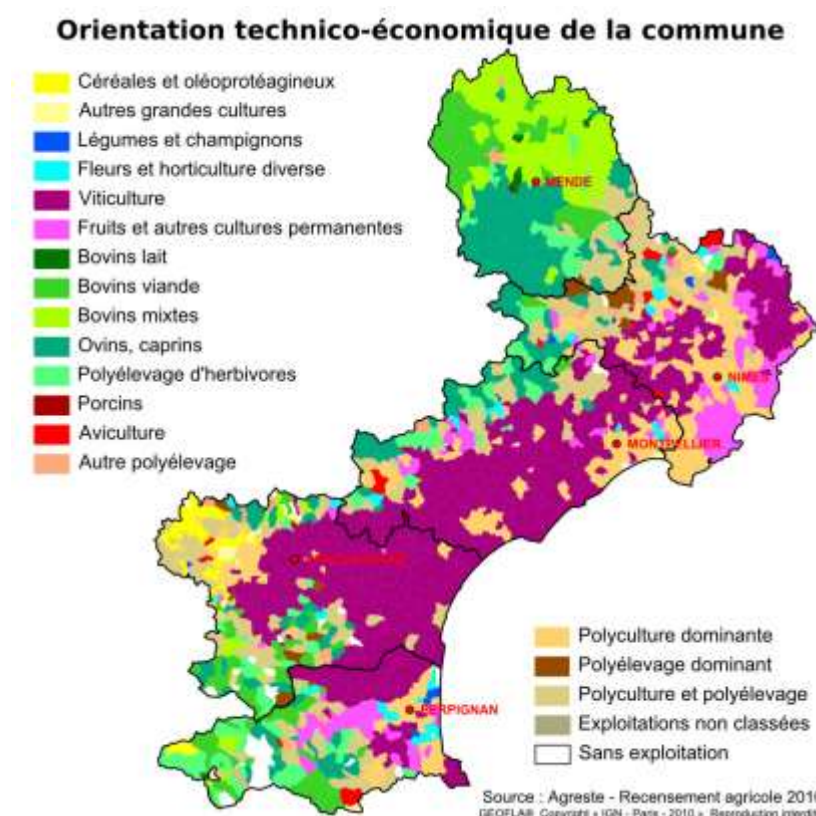


Figure 39 : Répartition des divers types de cultures et élevages en région Languedoc Roussillon

Des pesticides aujourd'hui interdits sur le marché (comme l'atrazine ou le carbofuran) mais toujours retrouvés dans de nombreux sites viticoles français figurent également dans cette liste (Tableau 7).

Tableau 7 : Liste des pesticides contenus dans la méthode multirésidus IPL SED Méditerranée

Composé	Action	Famille
Acide (2,4,5-trichlorophénoxy) acétique ou 2,4,5-T	Herbicide	Aryloxyacide
Acide (2,4-chlorométhylphénoxy) acétique ou 2,4 MCPA	Herbicide	Aryloxyacide
Acide (2,4-dichlorophénoxy) acétique ou 2,4-D	Herbicide	Aryloxyacide
Alachlore*	Herbicide	Chloroacétanilide
Aldicarbe	Insecticide, acaricide, nématocide	Carbamate
Amétryne	Herbicide	Triazine
Atrazine*	Herbicide	Triazine
Atrazine-déisopropyle	Métabolite	Triazine
Atrazine-déséthyle	Métabolite	Triazine
Azinphos-méthyle	Insecticide	Organophosphoré
Azoxystrobine	Fongicide	Strobilurine
Benfuracarbe	Insecticide	Carbamate
Bentazone	Herbicide	Diazine
Bromacil	Herbicide	Uracile

Bromoxynil	Herbicide	Hydroxy benzonitrile
Bromuconazole 1	Fongicide	Azole
Bromuconazole 2	Fongicide	Azole
Bupirimate	Fongicide	Pyrimidine
Buturon	Herbicide	Urée
Carbaryl	Insecticide	Carbamate
Carbendazime	Fongicide	Benzimidazole
Carbétamide	Herbicide	Amide
Carbofuran	Insecticide, nématocide	Carbamate
Chloridazone	Herbicide	Diazine
Chlortoluron	Herbicide	Urée
Clomazone	Herbicide	Isoxazolidine
Cyanazine	Herbicide	Triazine
Cymoxanil	Fongicide	Acétamide
Cyproconazole	Fongicide	Azole
Cyprodinyl	Fongicide	Anilinopyrimidine
1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée (DCPMU)	Métabolite	Urée
Déméthyl isoproturon	Métabolite	Urée
Déméthyl norflurazon	Métabolite	Pyridazinone
Desmétryne	Herbicide	Triazine
2,6 - dichlorobenzamide	Métabolite	Benzonitrile
Dichlorprop	Herbicide	Aryloxyacide
Diflufénicanil	Herbicide	Amide
Diméfuron	Herbicide	Urée
Diméthénamide	Herbicide	Chloroacétamide
Diméthoate	Insecticide, acaricide	Organophosphoré
Diméthomorphe	Fongicide	Morpholine
Dinocap	Fongicide, acaricide	Phénol
Dinoterbe	Herbicide	Dinitrophénol
Diuron*	Herbicide	Urée
Epoconazole	Fongicide	Azole
Ethidimuron	Herbicide	Urée
Famoxadone	Fongicide	Oxazolidine
Fénarimol	Fongicide	Pyrimidinyl carbinol
Fénoxaprop-p-éthyle	Herbicide	Aryloxyacide
Fénoxycarbe	Insecticide	Carbamate
Fenpropidine	Fongicide	Morpholine
Fénuron	Herbicide	Urée
Fipronil	Insecticide	Phénylpyrazole
Flazasulfuron	Herbicide	Urée
Fluroxypyr	Herbicide	Aryloxyacide
Flusilazole	Fongicide	Azole
Hexaconazole	Fongicide	Azole
Hexazinone	Herbicide	Triazinone
Hydroxy carbofuran	Métabolite	Carbamate

Hydroxy folpel	Métabolite	Phtalimide
Hydroxy terbuthylazine	Métabolite	Triazine
Imazaméthabenz méthyle	Herbicide	Imidazolinone
Imidaclopride	Insecticide	Néonicotinoïde
Ioxynil	Herbicide	Hydroxy benzonitrile
3-(4-isopropylphényl)-urée (IPPU)	Métabolite	Urée
Iprovalicarbe	Fongicide	Carbamate
Isoproturon*	Herbicide	Urée
Linuron	Herbicide	Urée
Mécoprop	Herbicide	Aryloxyacide
Métalaxyl	Fongicide	Phénylamide
Métazachlore	Herbicide	Chloroacétanilide
Méthabenzthiazuron	Herbicide	Urée
Méthomyl	Insecticide, acaricide	Carbamate
Métobromuron	Herbicide	Urée
Métolachlore	Herbicide	Chloroacétanilide
Métoxuron	Herbicide	Urée
Metsulfuron méthyle	Herbicide	Urée
Monolinuron	Herbicide	Urée
Monuron	Herbicide	Urée
Myclobutanil	Fongicide	Azole
Napropamide	Herbicide	Amide
Néburon	Herbicide	Urée
Nicosulfuron	Herbicide	Urée
Norflurazon	Herbicide	Pyridazinone
Ométhoate	Insecticide, acaricide	Organophosphoré
Oryzalin	Herbicide	Dinitroaniline
Oxadixyl	Fongicide	Phénylamide
Oxydéméton méthyle	Insecticide	Organophosphoré
Phosphamidon	Insecticide, acaricide	Organophosphoré
Phoxime	Insecticide	Organophosphoré
Prochloraze	Fongicide	Azole
Prométryne	Herbicide	Triazine
Propazine	Herbicide	Triazine
Propiconazole	Fongicide	Azole
Propoxur	Insecticide	Carbamate
Propyzamide	Herbicide	Amide
Pymétozine	Insecticide	Azométhine
Pyrimicarbe	Insecticide	Carbamate
Quinoxyfène**	Fongicide	Phénoxyquinoline
Rimsulfuron	Herbicide	Urée
Sébutylazine	Herbicide	Triazine
Simazine*	Herbicide	Triazine
Simazine hydroxy	Métabolite	Triazine
Spiroxamine	Fongicide	Morpholine

Sulcotrione	Herbicide	Tricétone
Sulfosulfuron	Herbicide	Urée
Tébuconazole	Fongicide	Azole
Tébufénozide	Insecticide	Diacylhydrazine
Tébutame	Herbicide	Amide
Terbuméton	Herbicide	Triazine
Terbuméton déséthyle	Métabolite	Triazine
Terbuthylazine	Herbicide	Triazine
Terbuthylazine déséthyle	Métabolite	Triazine
Terbutryne*	Herbicide	Triazine
Tétraconazole	Fongicide	Azole
Triadiméfon	Fongicide	Azole
Triadiménol	Fongicide	Azole
Triclopyr	Herbicide	Aryloxyacide
Vamidotion	Insecticide, acaricide	Organophosphoré

*substance prioritaire dans le domaine de l'eau

** substance dangereuse prioritaire dans le domaine de l'eau

La pose de POCIS sur le terrain entre septembre et décembre 2011 a montré la présence de 28 pesticides trouvés de manière récurrente dans les différents sites (Annexe IV).

Ainsi, ces pesticides ont été sélectionnés pour le suivi de la contamination des bassins versants étudiés.

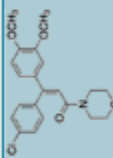
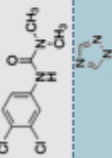
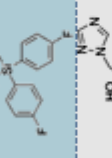
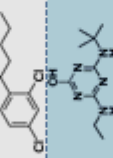
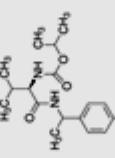
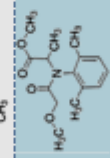
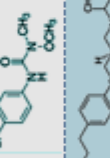
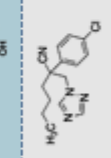
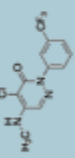
Parmi les substances ciblées, on retrouve une majorité d'herbicides et fongicides ainsi que leurs métabolites induits par les phénomènes de dégradation explicités dans le chapitre 1 §1.4.1. On retrouve également des insecticides de diverses familles (carbamates, organophosphates...). Parmi toutes substances, certaines sont aujourd'hui interdites sur le marché. C'est le cas par exemple du diuron dont l'utilisation est totalement interdite en France depuis 2008 et pourtant encore largement retrouvé dans les eaux françaises.

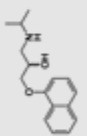
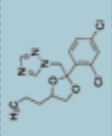
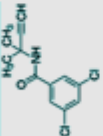
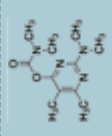
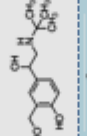
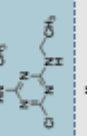
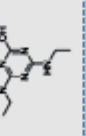
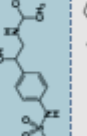


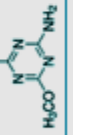
Ces molécules cibles ont été étudiées en laboratoire lors de calibrations au cours desquelles d'autres molécules ont été étalonnées : lors de la première calibration, des bétabloquants et la cyromazine ont été étudiés comme PRC potentiels.

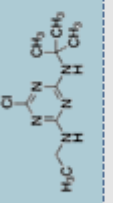
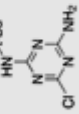
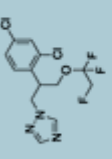
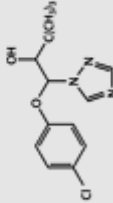
Le Tableau 8 présente les caractéristiques des molécules étudiées. Les PRC testés et utilisés lors des calibrations et des études terrain sont signalés par des astérisques

Tableau 8 : Généralités et caractéristiques physico-chimiques des molécules étudiées

Composé	Famille	Action	Structure	N°CAS	Masse molaire (g/mol)	Log Kow	Koc (L/kg)	Sw (mg/L)	K _H (Pa.m ³ /mol)	pKa	DT50 (j)
Acébutolol*	Bétabloquant			37517-30-9	336,4	2,02 ^a					
Aténolol*	Bétabloquant			29122-68-7	266,3	0,22 ^a					
Atrazine	Triazine	Herbicide		1912-24-9	215,7	2,5 ^b (25°C)	39-173 ^b	33 ^b (pH7, 22°C)	1,5x10 ^{-4b}	1,7 ^b	86 ^b (pH5)
Bisoprolol*	Bétabloquant			66722-44-9	325,4	2,15 ^a					
Chlortoluron	Urée	Herbicide		15545-48-9	212,7	2,5 ^b (25°C)	141 ^d	74 ^b (25°C)			>200 ^b (pH5,7,9;30°C)
Cyromazine*	Triazine	Insecticide		66215-27-8	166,2	-0,061 ^b (pH7)	765 ^d	13 ^b (pH7,1 ; 25°C)		5,22 ^b	
DCPMU (1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée)	Urée	Métabolite		3567-62-2	219,1	2,9 ^c	1045,12 ^e (pH7,4)	490 ^c			
DEA (déséthylatrazine)	Triazine	Métabolite		6190-65-4	187,6	1,5 ^c	18 ^d	3200 ^c	1,5x10 ^{-4c}		
Desmétrine	Triazine	Herbicide		1014-69-3	213,3	2,38 ^b	150 ^b	580 ^b (20°C)	4,8x10 ^{-5b}	4,0 ^b	
DIA (déisopropylatrazine)	Triazine	Métabolite		1007-28-9	173,6	1,15 ^c		670 ^c	1,5x10 ^{-5c}		

Diméthomorphe	Morpholine	Fongicide		110488-70-5	387,9	2,63 ^b (20°C)	290-566 ^d	18,7 ^e (25°C)		
Diuron	Urée	Herbicide		330-54-1	233,1	2,85 ^b (25°C)	400 ^b	36,4 ^b (25°C)	2,0x10 ^{-6c}	90-180 ^b
Flusilazole	Azole	Fongicide		85509-19-9	315,4	3,74 ^b (pH7, 25°C)	980-1900 ^d	45 ^b (pH7,8 ; 20°C)	2,7x10 ^{-4b}	70 ^c (photolyse)
Hexaconazole	Azole	Fongicide		79983-71-4	314,2	3,9 ^b (20°C)	1040 ^f	17 ^b (20°C)	3,3x10 ^{-4c}	10 ^c (photolyse)
Hydroxy terbuthylazine	Triazine	Métabolite		66753-07-9	211,3		104-280 ^g			
Iprovalicarbe	Carbamate	Fongicide		140923-17-7	320,4	3,2	106 ^f			
Métalaxyl	Phénylamide	Fongicide		57837-19-1	279,3	1,75 ^b (25°C)	30-300 ^b	8400 ^b (22°C)	1,6x10 ^{-5b}	115 ^b (pH9)
Métobromuron	Urée	Herbicide		3060-89-7	259,1	2,41 ^b	184 ^b	330 ^b (20°C)	3,1x10 ^{-4b}	>200 ^c (pH9, 20°C)
Métoprolol*	Bétabloquant			37350-58-6	267,4	1,95 ^a				
Myclobutanil	Azole	Fongicide		88671-89-0	288,8	2,94 ^b (pH7-8, 25°C)	518 ^f	142 ^b (25°C)		66 ^b (marne argileuse)
Norflurazon	Pyridazinone	Herbicide		27314-13-2	303,7	2,45 ^b (pH6,5 ; 25°C)	1055,56 ^b (marne sableuse)	33,7 ^b (25°C)	3,44x10 ^{-10b}	6-9mois ^b

Propanolol*	Bétabloquant		4199-09-1	259,3	3,48 ^a					
Propiconazole	Azole		60207-90-1	342,2	3,72 ^b (pH6,6 ; 25°C)	950 ^b	100 ^b (20°C)	9,2x10 ^{-5b}	1,09 ^b	40-70 ^b (25°C)
Propyzamide	Amide		23950-58-5	256,1	3,1 ^b	800 ^b	15 ^b (25°C)			30 ^b (25°C)
Pyrimicarbe	Carbamate		23103-98-2	238,3	1,7 ^b	290 ^f	3000 ^b (pH7,4 ; 20°C)		4,54 ^b	7-234 ^b
Salbutamol*	Bétabloquant		18559-94-9	239,3						
Simazine	Triazine		122-34-9	201,7	2,1 ^b (25°C)	103-277 ^b	6,2 ^b (pH7, 20°C)	5,6x10 ^{-3b}	1,62 ^b	27-102 ^b
Simazine hydroxy	Triazine		2599-11-3	183,2		117,2 ^d				
Sotalol*	Bétabloquant		959-24-0	272,4	0,24 ^d					
Spiroxamine	Morpholine		118134-30-8	297,5	2,79 ^b	1947 ^f			6,9 ^b	50,5 ^b (25°C)
Tébuconazole	Azole		107534-96-3	307,8	3,7 ^b (20°C)	1022 ^f	36 ^b (pH5-9, 20°C)	1,0x10 ^{-5b}		>1 an ^b (pH4-9, 22°C)
Terbutéon déséthyle	Triazine		30125-64-5	197,2						

Terbuthylazine	Triazine	Herbicide		5915-41-3	229,7	3,21 ^b	162-278 ^b	8,5 ^b (pH7, 20°C)	4,1x10 ^{-4b}	2,0 ^b	>40 ^b
Terbuthylazine déséthyle	Triazine	Métabolite		30125-63-4	201,7		44-122 ^e	327 ^c			
Tétraconazole	Azole	Fongicide		112281-77-3	372,1	3,56 ^b (20°C)	531-1922 ^b	156 ^b (pH7, 20°C)	3,6x10 ^{-4b}	0,7 ^c	217 ^c (photolyse)
Triadiménol	Azole	Fongicide		55219-65-3	295,7	3,7 ^c	273 ^f	72 ^c	3,5x10 ^{-1c}		9 ^c (photolyse)

^a (Caron et al., 1999) ; ^b (British Crop Protection Council, 2012) ; ^c (Belles, 2012) ; ^d Fiche INERIS ; ^e Chemsipider ; ^f Base de données SIRIS 2012, INERIS ; ^g (European Food Safety Authority, 2011)

1.2. *Préparation et extraction des échantillons*

1.2.1 *Préparation et extraction des POCIS*

1.2.1.1. *Préparation des POCIS*

Avant toute exposition sur terrain, les POCIS sont préparés au laboratoire avec des protocoles bien spécifiques.

Dans un premier temps, chacun des éléments constituant le POCIS est nettoyé.

Les anneaux, vis et boulons en inox sont nettoyés en les laissant tremper toute une nuit dans le Neutrax PF, un neutralisant acide (Franklab - Montigny-le-Bretonneux, France), puis nettoyés au lave-vaisselle pour éliminer toute trace pouvant encore rester à la surface.

Les membranes en polyéthersulfone (0,1 μm , 90 mm de diamètre) Pall SUPOR 100 (VWR - Fontenay-sous-bois, France) ainsi que la phase adsorbante Oasis HLB (60 μm) provenant de Waters (Guyancourt, France) sont nettoyés dans trois bains successifs de méthanol durant 15 minutes. Les membranes sont alors séchées à l'étuve et la phase séchée sous vide.

La phase propre peut alors être dopée avec les molécules servant de PRC : c'est ce que l'on appelle l'enrobage. Afin d'avoir une phase dopée de manière homogène, celle-ci est introduite dans le ballon d'un évaporateur rotatif (Heidolph 94200, Bioblock Scientific, Illkirch) dont le bain marie est amené à 55°C. La phase est recouverte de dichlorométhane (environ 50mL de solvant pour 10g de phase) auquel on ajoute la quantité désirée de PRC (soit 10 μg par gramme de phase). Le solvant est donc ensuite évaporé jusqu'à obtention d'un aspect poudreux. Le séchage de la phase est alors finalisé sous vide.

1.2.1.2. *Extraction des POCIS*

L'extraction se déroule en deux grandes étapes : la mise en cartouche et l'élution. Tout d'abord, après exposition, les membranes du POCIS sont délicatement nettoyées à l'eau ultrapure pour éliminer les particules et le biofilm qui peuvent être à la surface.

Les cartouches en verre de 6mL (Supelco, Bellefonte USA) munies de frittés en téflon qui vont accueillir la phase sont préparées (pesées, étiquetées) et sont installées sur une cuve SPE (Supelco, Bellefonte USA). Les POCIS sont alors démontés. À l'aide de pinces, les membranes sont installées sur un entonnoir et la phase est transférée dans les cartouches de verre au moyen d'eau Vittel. La phase est alors séchée sous vide puis lorsque la cartouche est sèche, on pèse à nouveau les cartouches pour avoir la masse de phase exacte qu'elles contiennent..

On peut alors procéder à l'élution. Pour ce faire, des flacons de récupération de 60 mL où l'on a préalablement introduit la quantité nécessaire d'étalons internes sont placés dans la cuve SPE. L'élution se déroule alors en trois étapes : une élution avec 2x5 mL de méthanol, puis une élution avec 2x5 mL d'un mélange 50/50 (v/v) de méthanol et dichlorométhane et une élution avec 2x5 mL de dichlorométhane.

L'éluat est alors reconcentré au RapidVap (Labconco, Kansas City USA) jusqu'à avoir environ 4mL dans le flacon. On transfère alors ces 4mL dans des flacons de 7mL pour finir de reconcentrer l'éluat sous flux d'azote (Linde, Saint Priest). Quand la reconcentration est terminée, les extraits sont transférés dans les flacons d'injection pour être ensuite analysés par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (Figure 40).

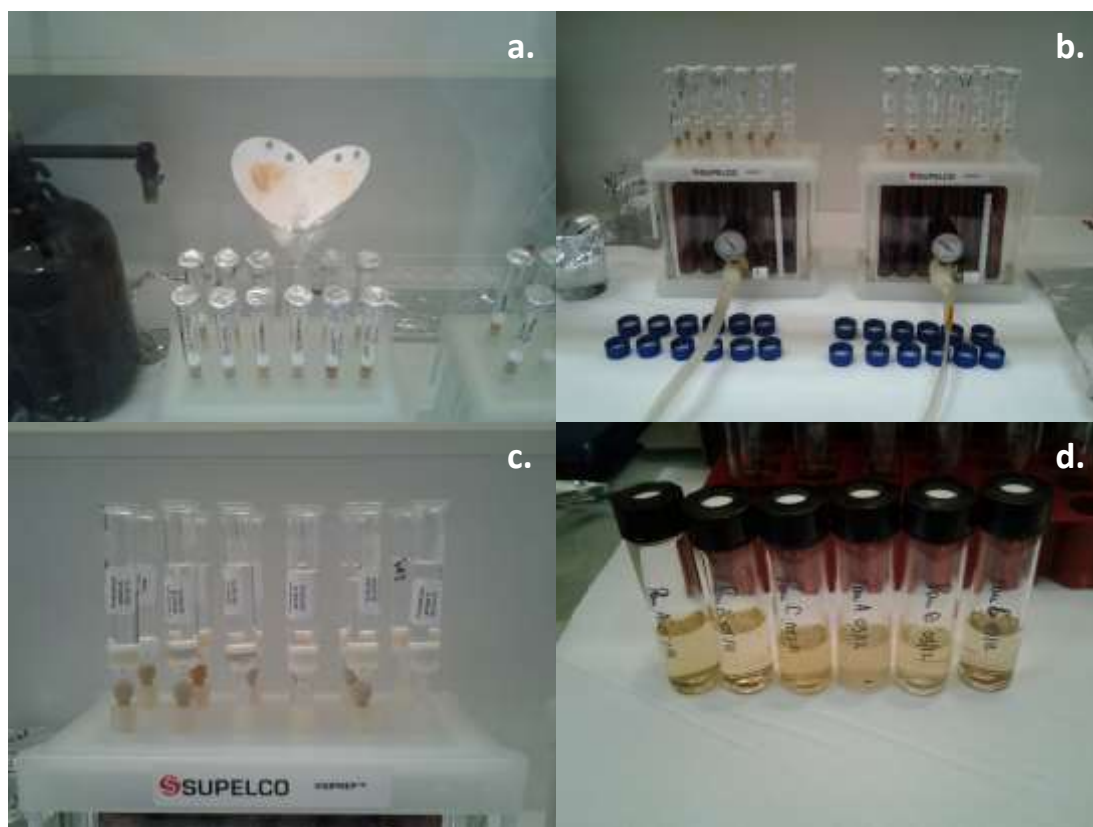


Figure 40 : Etapes lors de l'extraction des POCIS (a. Mise en cartouche b. c. Elution d. Reconcentration)

1.2.1.3. *Extraction des membranes POCIS*

Les travaux de Lissalde (2010) ont montré que l'étude de la membrane est un paramètre plus qu'important dans la compréhension des phénomènes de transfert entre l'eau et la phase réceptrice du POCIS. Il a donc été décidé d'étudier les membranes des calibrations effectuées.

Après leur décongélation, les membranes sont introduites (par couple) dans des flacons de 22mL dans lesquels 10 mL de solvant apolaire : l'hexane. L'extraction se fait alors aux ultrasons durant dix minutes. On réitère ensuite l'opération. De la même façon, les membranes sont extraites avec un solvant polaire : le méthanol. Du fait de l'immiscibilité des deux solvants utilisés, les extraits d'hexane sont évaporés à sec puis les extraits de méthanol y sont ajoutés. Les étalons internes sont ensuite introduits dans les extraits avant la reconcentration finale.

1.2.2 Préparation et extraction des échantillons d'eau

1.2.2.1. Extraction en phase solide

L'extraction des pesticides en phase solide a été faite selon un protocole développé précédemment au laboratoire pour extraire les phénylurées dans des matrices liquides (Belles, 2012). Ce dernier consiste en une extraction sur cartouches Oasis HLB (la même phase que celle utilisée en tant qu'adsorbant pour les POCIS) après filtration des échantillons. Les cartouches (Oasis HLB, 60mg, 3cc) sont tout d'abord conditionnées avec 5 mL de méthanol. Cette étape permet d'éliminer des contaminants potentiellement présents dans la cartouche neuve et de favoriser les échanges dans l'adsorbant (mouillabilité accrue par le méthanol, soluble à l'eau). S'en suit une étape de nettoyage au solvant dans lequel l'analyte est dissout : ici l'eau Vittel à pH2. Ceci permet d'éliminer le méthanol présent dans la colonne et prépare la cartouche au chargement de l'échantillon. L'échantillon préalablement acidifié à pH2 et dopé en étalons internes est donc déposé sur cartouche, les analytes d'intérêt sont alors retenus par la phase contenue dans la cartouche. La cartouche est alors rincée avec 5 mL d'eau Vittel pH2 pour éliminer les derniers interférents sans endommager les composés ciblés. Les cartouches sont ensuite séchées sous vide durant une heure pour améliorer le rendement d'extraction. Puis, les cartouches sont éluées (récupération des composés d'intérêt) par percolation de 3 mL de méthanol. Les éluats sont alors reconcentrés sous flux d'azote puis mis en flacons avant analyse en chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS).

1.2.2.2. *Extraction sur phase solide de barreau d'agitation (SBSE : Stir Bar Sorptive Extraction)*

La SPE étant inadaptée à certaines molécules suivies (volume de fuite important, hydrophobicité...), une autre méthode d'extraction a été utilisée : la SBSE (Assoumani et al., 2014).

La SBSE consiste en un barreau magnétique recouvert d'un polymère ; le PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) dans notre cas ; plongé directement dans l'échantillon duquel on veut extraire les analytes. Les composés faiblement polaires à apolaires ($\log K_{ow}$ supérieur ou égal à 3) vont alors s'adsorber sur le PDMS puis sont désorbés thermiquement pour être analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS).

Les échantillons sont, dans un premier temps, pesés (50 mL) et dopés avec les étalons internes. En parallèle, des flacons d'eau dopés artificiellement sont préparés pour étalonnage interne.

Les barreaux sont alors introduits dans les flacons puis mis sur la table d'agitation pour 16h. Après agitation, les barreaux sont récupérés puis rincés à l'eau ultrapure et délicatement séchés avec du papier adsorbant avant d'être introduits dans un tube en verre (tube de désorption thermique) puis sont placés dans le passeur d'échantillons pour analyse.

Partie 2 : Analyse des échantillons

Les molécules analysées ayant des caractéristiques très différentes, les techniques utilisées sont elles aussi différentes pour avoir des performances analytiques satisfaisantes. La majorité des composés ont été analysés par LC-MS/MS mais, quelques composés (hydrophobes), ont été analysés eux par GC-MS/MS.

2.1. Principe de l'étalonnage interne

La totalité des analytes ont été quantifiées par étalonnage interne. Cette méthode permet de s'affranchir des écarts à la linéarité générés par une réponse du détecteur pas toujours proportionnelle à la concentration de l'analyte dans la gamme de concentration choisie.

Lors de l'utilisation de la spectrométrie de masse, des problèmes de brouillage du signal peuvent être observés (réponse plus élevée ou plus faible entraînant une surestimation ou

sous-estimation de la concentration) et sont imputables au milieu analysé ; c'est ce qu'on nomme l'effet de matrice. Plusieurs options telles que la dilution des extraits, les ajouts dosés (Ito et Tsukada, 2002 ; Cheung et al., 2014) s'offrent à nous pour compenser cet effet, l'étalonnage interne fait partie de ces possibilités. En effet, l'étalon interne va mimer le comportement de la molécule ciblée et sera donc soumis au même effet de matrice que celle-ci et l'effet de matrice sera corrigé. De même, si l'étalon interne subit les mêmes étapes de préparation que la molécule ciblée, il permet de compenser les pertes lors de l'extraction de l'échantillon.

Le principe général consiste en l'ajout d'une quantité connue d'un composé servant de référence (l'étalon interne) dans chaque solution injectée. A noter qu'il est préférable de rajouter l'étalon interne dès la prise d'essai, car cela permet de corriger les erreurs qui peuvent être induites lors de la préparation de l'échantillon.

La méthode d'étalonnage interne permet, en outre, de confirmer la bonne marche du processus analytique (perte d'analyte, perte de sensibilité, aiguille bouchée...) du simple fait de sa détection : s'il a été ajouté par l'opérateur, il doit être retrouvé à l'analyse. Si l'étalon interne n'est pas détecté, cela signifie qu'il y a eu à un moment donné un problème dans le processus analytique.

L'étalon interne doit posséder les caractéristiques suivantes :

- avoir des propriétés physico-chimiques au plus proche de l'analyte à quantifier : polarité, solubilité, potentiels d'ionisation ... Le plus souvent, on a recours à des isotopes stables (deutérees ou ^{13}C) qui présentent les avantages cités ci-dessus mais ont l'inconvénient d'être chers. Ainsi dans une méthode multirésidus, on aura souvent un étalon interne utilisé pour plusieurs molécules (en essayant de rester toujours au plus proche de la structure chimique de l'analyte à doser).
- ne pas être significativement présent voire être absent du milieu naturel ; d'où là encore un avantage certain des molécules marquées.
- Avoir une rétention proche mais bien distincte de l'analyte à doser ou du moins pouvoir être différencié lors de la détection s'il y a co élution.

La quantification se base sur l'utilisation d'un coefficient de réponse relatif de chaque analyte vis-à-vis de l'étalon interne qui lui est associé. Pour mieux comprendre comment cela marche,

l'exemple d'un analyte noté « C » associé à son étalon interne noté « EI » est donné ci-dessous.

Si m_C et m_{EI} sont respectivement les quantités d'analyte et d'étalon interne introduites dans la colonne chromatographique, et en considérant la réponse du détecteur comme étant linéaire ; les signaux obtenus (ayant des aires A_C et A_{EI}) sont proportionnels aux quantités introduites. Ceci est matérialisé par des facteurs de réponses k_C et k_{EI} .

$$m_C = k_C \times A_C$$

$$m_{EI} = k_{EI} \times A_{EI}$$

Ainsi, le coefficient de réponse relatif de l'analyte par rapport à son étalon interne K peut s'exprimer de la façon suivante :

$$K = \frac{k_C}{k_{EI}} = \frac{m_C \times A_{EI}}{m_{EI} \times A_C}$$

La seule inconnue étant la quantité de composé, on peut la déduire de l'équation ci-dessus :

$$m_C = K \times \frac{m_{EI} \times A_C}{A_{EI}}$$

Ainsi, il est vraiment primordial de bien choisir les étalons internes pour avoir une quantification la plus précise possible.

2.2. *Analyse par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS)*

2.2.1. *Principe*

La majorité des molécules ciblées ont été analysées par cette méthode et ont été réalisées au moyen d'un système de chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) Infinity 1290 (Agilent Technologies, Les Ulis) couplé à un spectromètre de masse triple quadripôle 6460 (Agilent Technologies, Les Ulis) (Figure 41).



Figure 41 : Chaîne HPLC Infinity 1290 couplée au MS 6460

Cette technique permet l'analyse multirésidus d'analytes thermosensibles (ce qui n'est pas le cas de la GC-MS/MS) ou de haute masse moléculaire et/ou polaires. La séparation chromatographique se fait en phase inverse sur colonne C18 Kinetex (Phenomenex, Le Pecq). Les paramètres chromatographiques sont détaillés en Annexe V. Les molécules séparées sont amenées au spectromètre de masse dans lequel elles sont ensuite ionisées (rupture des liaisons interatomiques) pour obtenir des ions fragments caractérisés par le rapport masse sur charge m/z .

Ces derniers sont alors accélérés et séparés par un analyseur en fonction de leur m/z puis détectés en fonction de leur abondance relative.

L'ionisation des molécules ciblées a été réalisée par une source électrospray (ESI) : elle est dite « douce » et se déroule à pression atmosphérique et à une température de source de 300°C. L'échantillon est introduit *via* un capillaire dont l'extrémité traverse une aiguille métallique portée à un potentiel de plusieurs kilovolts. Des gouttelettes polychargées (travail en mode positif) se forment et conduisent à la formation d'ions en phase gazeuse par désolvatation sous l'effet de la circulation du gaz de nébulisation (N_2) et de l'augmentation progressive de la tension électrique. À proximité de l'aiguille, une contre électrode dirige le faisceau vers l'interface (orifice conique). Un flux d'azote à contre – courant sèche les solvants résiduels. Petit à petit, la taille des gouttelettes diminue jusqu'à explosion coulombiennes.

Les ions ainsi obtenus arrivent à l'analyseur : un triple quadripôle en série (notés Q1, Q2 et Q3). Dans Q1, le quadripôle de tri, les ions sont séparés selon leur rapport m/z ; un ion parent est alors isolé. Ce dernier est ensuite fragmenté dans le quadripôle de collision Q2 où un flux

d'argon circule ; on obtient alors un ou des ions fils. Le dernier quadripôle Q3, à la manière de Q1, sépare les ions fils selon leur m/z (Annexe VI).

La sélection d'un ion parent et de son ion fils caractéristiques correspond à une transition notée Q1>Q3 permettant une détection spécifique et un rapport signal sur bruit (S/N) élevé. Ceci correspond au mode d'acquisition « Multi Reaction Monitoring » qui segmente le temps d'analyse en portions durant lesquelles certaines molécules sont recherchées ; le spectromètre de masse se focalise alors sur un nombre réduit de fragments. Ici, l'analyse a été faite en mode dynamique MRM qui fonctionne selon le même principe mais définit des plages de temps spécifiques pour chaque molécule.

Les paramètres de détection ainsi que les temps de rétention des molécules étudiées sont indiqués dans le Tableau 9. Dans ce tableau, les paramètres de molécules habituellement analysées par GC-MS/MS (flusilazole, hexaconazole, tébuconazole, tétraconazole et triadiménol) mais transposées de façon exploratoire en LC-MS/MS lors de la première calibration sont également indiqués. Les rendements pour l'analyse de ces composés dans les POCIS et les eaux (sauf pour le triadiménol pour les eaux) ayant été satisfaisants, les résultats obtenus pour la première calibration pour ces molécules ont été gardés. Lors de la deuxième calibration, l'analyse de ces molécules a été rebasculée en GC-MS/MS (méthode plus robuste).

Tableau 9 : Paramètres LC-MS/MS et temps de rétention des molécules ciblées

<i>Composés</i>	<i>t_R (min)</i>	<i>MS/MS (1)</i>	<i>MS/MS(2)</i>	<i>Fragmentor (V)</i>	<i>CE 1 (V)</i>	<i>CE 2(V)</i>
acébutolol ^a	5,275	337,2>116,1	337,2>56,1	131	16	36
aténolol ^b	2,676	267,2>145	267,2>190	119	24	12
atrazine ^a	8,075	216,1>174	216,1>68	119	12	36
bisoprolol ^a	6,508	326,2>116,1	326,2>74,1	121	12	24
carbofuran ^c	7,029	222,1>165	222,1>123	94	4	16
chlortoluron ^d	7,814	213,1>72,1	213,1>46,1	104	16	12
cyromazine ^e	1,676	167,1>85,1	167,1>60,1	114	16	16
DCPMU ^d	8,096	219>126,9	219>161,9	104	24	8
DEA ^a	5,290	188,1>146	188,1>79	109	12	24
desmétryne ^f	7,603	214,1>172	214,1>82,1	89	12	32
DIA ^a	3,963	174,06>68	174,06>43,1	109	28	36
diméthomorphe ^g	9,392	388,1>301	388,1>165	111	16	32
diuron ^d	8,282	233>72,1	233>46,1	109	16	12
fénarimol ^h	9,966	331,04>268	331,04>81,1	126	20	32
flusilazole ^g	10,298	316,1>247	316,1>165	131	12	24
foramsulfuron ^h	7,823	453,1>182	453,1>83	114	16	60
fosthiazate ^f	7,796	284,1>104	284,1>227,9	87	16	4
hexaconazole ^h	10,731	314,08>70,1	314,08>158,9	99	16	28
hydroxy terbuthylazine ^f	5,523	212,1>156	212,1>69	92	12	40
iprovalicarbe ^c	9,883	321,2>119	321,2>203,1	62	16	56
malathion ^a	9,511	331,1>127	331,1>98,9	57	4	20
métalaxyl ⁱ	8,367	280,16>220,1	280,16>192,1	87	8	12
métobromuron ^d	7,853	259,01>169,9	259,01>148	82	12	8
métoprolol ^j	5,190	268,2>116	268,2>74,1	121	12	20
S métolachlore ^k	9,900	284,1>252	284,1>176,1	97	12	24
métolachlore ESA ^k	7,000	352,1>230,1	352,1>208,1	124	12	12
métolachlore OA ^k	7,250	280,2>248,1	280,2>146,1	92	8	20
myclobutanil ^a	9,662	289,12>70,1	289,12>125	114	16	36
norflurazon ^a	8,554	304,1>284	304,1>160	141	20	28
phosphamidon ^a	6,757	300,08>174	300,08>127	92	8	16
prochloraze ^a	10,843	376>307,9	376>70,1	99	4	24
propanolol ^j	6,875	260,2>116,1	260,2>56,1	119	12	28
propiconazole ^h	10,655	342,08>158,9	342,08>69,1	131	24	16
propyzamide ^l	9,337	256>189,9	256>172,9	77	8	20
pyrimicarbe ^c	6,960	239,1>72,1	239,1>182,1	87	16	12
salbutamol ^a	2,541	240,16>148	240,16>222,1	104	12	4
simazine ^h	6,965	202,9>68,1	202,9>132	109	32	16
hydroxy simazine ^g	3,37	184,12>114	184,12>69	136	16	32
sotalol ^j	2,328	254,99>133	254,99>213	151	20	12
spiroxamine ^f	9,388	298,3>144,1	298,3>100,1	114	16	32
tébuconazole ^g	10,514	308,16>70,1	308,16>125	94	20	40
terbuméton déséthyle ^f	6,276	198,1>142	198,1>86	72	12	24

terbuthylazine ^f	9,270	230,12>174	230,12>68,1	109	12	40
terbuthylazine déséthyle ^g	7,315	202,09>146	202,09>68,1	99	12	36
tétraconazole ^h	10,021	372,03>158,9	372,03>70,1	104	28	20
triadiménol ^h	9,807	296,12>70,1	296,12>43,1	87	4	60
aténolol D7	2,653	274,2>145	-	106	24	-
atrazine D5	8,032	221,1>179	-	116	12	-
caféine C13 ⁿ	3,893	196,1>139	196,1>42,1	114	16	40
caféine D9	3,844	204,1>144	-	114	16	-
carbofuran D3	7,013	225,1>165	-	94	4	-
DEA D7	5,221	195,1>147	-	119	16	-
DIA D5 ^e	3,910	179,09>69,1	179,09>79	109	28	16
diuron D6	8,246	239,1>78,1	-	109	20	-
isoproturon D6 ^e	8,172	213,2>78,1	213,2>52,1	114	16	16
métolachlore D6	10,10	290,2>258,1	-	84	8	-
propanolol D7	6,806	267,21>56,1	-	114	28	-
propyzamide D3	9,325	259,1>193	-	67	8	-
R - métalaxyl D6	8,334	286,19>226,1	-	72	8	-
salbutamol D3 ^e	2,523	243,18>151	243,18>225,1	99	12	4
simazine D10	6,882	212,15>134,1	-	114	16	-
sotalol D7 ^a	2,301	280,17>262,1	280,17>134	104	4	24
terbuthylazine D5	9,237	235,15>179	-	114	12	-
terbuthylazine déséthyle D9	7,249	211,14>147	-	62	12	-

t_R : temps de rétention ; CE : énergie de collision ; ^adosé par rapport à l'atrazine D5 ; ^bdosé par rapport à l'aténolol D7 ; ^cdosé par rapport au carbofuran D3 ; ^ddosé par rapport au diuron D6 ; ^edosé par rapport à la DEA D7 ; ^fdosé par rapport à la terbuthylazine D5 ; ^gdosé par rapport à la terbuthylazine déséthyle D9 ; ^hdosé par rapport à la simazine D10 ; ⁱdosé par le R-métalaxyl D6 ; ^jdosé par rapport au propanolol D7 ; ^kdosé par rapport au métolachlore D6 ; ^ldosé par la propyzamide D3 ; ⁿdosé par rapport à la caféine D9

2.2.2. Contrôle/qualité pour les différents types d'extraction

Lorsque l'on traite les résultats des analyses, quatre paramètres sont vérifiés pour être certains d'avoir affaire à la molécule que l'on cherche : le temps de rétention, la transition de quantification (TQ), la transition de confirmation (TC) et le rapport des transitions (TQ/TC). Si l'un des paramètres n'est pas conforme, alors on considère que le signal qui a été intégré ne correspond pas à la molécule d'intérêt. Ceci est toutefois à nuancer car ces paramètres peuvent changer légèrement lors de maintenances, lors d'un changement de colonne ou lors de l'encrassement de l'appareil (une variation de plus ou moins 20% est tolérée).

Avant chaque série d'injections et après chaque maintenance, l'état de fonctionnement de la machine est vérifié. Dans cette optique, deux solutions de contrôle de même concentration sont injectées. La première permet de vérifier la sensibilité de l'appareil ; la seconde sert de

pseudo-inconnue. L'injection de ces solutions de contrôle est répétée plusieurs fois lors de l'injection (tous les 15 échantillons environ).

Ces solutions aux concentrations en natifs et en étalons internes connues servent à valider l'état de bon fonctionnement de la machine selon trois critères :

- La détermination des coefficients de réponse de chaque molécule ;
- La détermination des limites de détection (LD) et limites de quantification (LQ) instrumentales de chaque molécule ;
- La détermination des rendements de quantification *via* l'injection de la solution pseudo-inconnue.

Ces critères sont entrés dans une carte de contrôle après chaque série d'injections (Tableau 10).

Tableau 10 : Carte de contrôle LC_MS/MS des composés étudiés (n=38)

	Coefficient de réponse	Rendement (%) (écart type)	LQ instrumentale (pg injecté)
acébutolol^a	0,46 (0,11)	99,8 (1,6)	0,32 (0,97)
aténolol^a	0,75 (0,06)	100,4 (4,6)	3,36 (2,32)
atrazine	0,88 (0,02)	99,8 (1,2)	4,17 (1,86)
bisoprolol^a	0,28 (0,07)	100,0 (1,8)	1,24 (2,72)
caféine C13	1,32 (0,43)	99,9 (1,8)	1,39 (1,05)
carbofuran	0,97 (0,02)	100,1 (0,6)	0,06 (0,05)
chlortoluron	0,72 (0,06)	100,1 (1,3)	0,16 (0,12)
cyromazine^a	0,71 (0,14)	100,6 (3,0)	5,94 (2,99)
DCPMU	2,59 (0,40)	99,7 (1,7)	0,68 (0,65)
DEA	0,68 (0,70)	100,2 (1,8)	0,52 (0,29)
desmétryne	0,93 (0,05)	99,5 (2,4)	0,13 (0,33)
DIA	2,95 (1,76)	100,1 (1,4)	1,19 (0,94)
DIA D5	2,85 (0,36)	99,7 (2,0)	2,57 (1,64)
diméthomorphe	0,91 (0,17)	101,5 (10,2)	0,13 (0,12)
diuron	1,15 (0,10)	100,0 (1,3)	0,45 (0,36)
fénarimol	5,14 (0,64)	100,2 (3,4)	1,97 (0,99)
flusilazole	1,38 (0,16)	101,9 (3,9)	1,97 (1,69)
foramsulfuron	1,49 (0,19)	100,1 (2,4)	0,36 (0,30)
fosthiazate	0,78 (0,06)	99,8 (2,5)	0,08 (0,08)
hexaconazole	0,86 (0,10)	101,8 (4,1)	1,08 (0,62)
Hydroxy terbutylazine	1,24 (0,12)	99,5 (1,8)	0,08 (0,05)
iprovalicarbe	0,80 (0,13)	99,9 (1,9)	0,11 (0,07)
isoproturon D6	0,11 (0,03)	99,7 (1,7)	0,42 (0,22)
malathion	0,59 (0,18)	102,7 (3,1)	0,10 (0,11)
métalaxyl	0,87 (0,02)	98,8 (1,9)	0,24 (0,44)

métobromuron	4,04 (0,62)	100,1 (2,0)	1,11 (0,70)
métoprolol ^a	0,91 (0,08)	98,5 (2,5)	0,17 (0,14)
S métolachlore ^b	1,08 (0,02)	100,1 (0,6)	0,22 (0,10)
métolachlore ESA ^b	60,63 (4,61)	98,9 (1,2)	0,85 (0,46)
métolachlore OA ^b	3,76 (0,41)	99,4 (0,7)	1,89 (1,56)
myclobutanil	1,76 (0,13)	99,9 (1,6)	3,09 (2,07)
norflurazon	0,72 (0,07)	105,1 (5,2)	0,11 (0,12)
phosphamidon	0,66 (0,14)	95,2 (4,6)	0,09 (0,06)
prochloraze	0,73 (0,19)	105,4 (5,4)	0,43 (0,10)
propanolol ^a	0,59 (0,05)	99,1 (7,7)	0,52 (0,89)
propiconazole	1,01 (0,13)	100,2 (3,6)	5,85 (2,80)
propyzamide	0,94 (0,05)	102,8 (3,0)	8,70 (5,41)
pyrimicarbe	0,81 (0,06)	97,1 (2,8)	0,05 (0,03)
salbutamol ^a	0,56 (0,21)	104,0 (6,4)	2,99 (2,09)
salbutamol D3	0,54 (0,25)	103,5 (4,6)	2,83 (2,06)
simazine	15,34 (1,43)	99,0 (3,8)	4,47 (3,33)
hydroxy simazine	1,21 (0,27)	95,6 (4,3)	1,37 (1,65)
sotalol ^a	1,40 (0,27)	102,5 (6,0)	4,54 (3,11)
sotalol D7 ^a	0,74 (0,30)	99,9 (6,6)	2,86 (1,32)
spiroxamine	0,39 (0,06)	109,7 (9,3)	0,14 (0,46)
tébuconazole	1,34 (0,17)	95,0 (7,2)	0,38 (0,34)
terbuméton déséthyle	1,07 (0,36)	97,9 (2,6)	0,06 (0,05)
terbuthylazine	0,95 (0,03)	99,6 (1,1)	0,12 (0,11)
terbuthylazine déséthyle	0,90 (0,06)	100,2 (1,5)	1,89 (1,77)
tétraconazole	0,93 (0,11)	106,4 (6,4)	0,68 (0,50)
triadiménol	1,19 (0,17)	99,7 (2,3)	1,53 (1,56)

^a PRC testé pour la calibration 1 : n=28

^b molécule supplémentaire de la calibration 2 : n=10

2.2.2.1. *Contrôle/qualité pour l'extraction des eaux*

Pour chaque série d'extractions, des blancs cartouches et des échantillons dopés artificiellement sont réalisés et extraits de manière simultanée afin de vérifier si la cartouche induit un biais et dans le but de déterminer les rendements d'extraction des composés.

Le Tableau 11 montre que toutes les molécules ne sont pas retrouvées dans les blancs et celles qui le sont ne sont présentes qu'en faible quantité (avec un maximum de 0,17ng de prochloraze). La cartouche n'induit donc pas de biais important sur les résultats obtenus.

Tableau 11 : Quantités de composés retrouvées dans les blancs cartouches SPE (n=6)

Quantité de composé (ng) dans le blanc (écart type)		Quantité de composé (ng) dans le blanc (écart type)		Quantité de composé (ng) dans le blanc (écart type)	
acébutolol	0,04 (0,04)	foramsulfuron	< LQ	propanolol	0,02 (0,02)
aténolol	< LQ	fosthiazate	0,02 (0,00)	propiconazole	< LQ
atrazine	0,01 (0,04)	hexaconazole	0,06 (0,10)	propyzamide	0,01 (0,02)
bisoprolol	0,03 (0,01)	hydroxyterbuthylazine	0,03 (0,01)	pyrimicarbe	< LQ
caféine C13	< LQ	iprovalicarbe	0,01 (0,01)	salbutamol	< LQ
carbofuran	0,04 (0,01)	isoproturon D6	0,03 (0,05)	salbutamol D3	< LQ
chlortoluron	0,02 (0,02)	malathion	0,02 (0,00)	simazine	< LQ
cyromazine	0,00 (0,00)	métalaxyl	0,01 (0,01)	simazine hydroxy	< LQ
DCPMU	0,03 (0,02)	métobromuron	< LQ	sotalol	< LQ
DEA	< LQ	S métolachlore	< LQ	sotalol D7	< LQ
desmétryne	0,01 (0,02)	métolachlore ESA	< LQ	spiroxamine	0,02 (0,02)
DIA	< LQ	métolachlore OA	< LQ	tébuconazole	0,14 (0,12)
DIA D5	< LQ	métoprolol	0,02 (0,01)	terbuméton déséthyle	0,01 (0,01)
diméthomorphe	< LQ	myclobutanil	0,04 (0,04)	terbuthylazine	0,10 (0,08)
diuron	0,02 (0,02)	norflurazon	< LQ	terbuthylazine déséthyle	0,01 (0,01)
fénarimol	0,00 (0,00)	phosphamidon	0,02 (0,00)	tétraconazole	0,08 (0,07)
flusilazole	0,14 (0,11)	prochloraze	0,17 (0,05)	triadiménol	< LQ

* molécule supplémentaire de la calibration 2 : n=2

La Figure 42 montre les rendements d'extraction obtenus pour les différentes molécules étudiées sur des eaux dopées à 100 ng/L. On admet une erreur maximale tolérée de plus ou moins 20% pour les rendements. La majorité des molécules ont des rendements compris entre 80 et 120%. Le métalaxyl, la propyzamide et la spiroxamine présentent des rendements légèrement inférieurs à 80%. Le foramsulfuron, le salbutamol D3, la simazine hydroxy et le triadiménol présentent des rendements très faibles. Ceci peut être expliqué par plusieurs facteurs :

- un mauvais choix d'étalon interne : salbutamol D3 ;
- un volume de fuite très faible : le volume de fuite représente le volume d'échantillon pour lequel la matrice (ici l'eau) devient éluante. Les analytes faiblement adsorbés sont alors entraînés par la matrice comme lors des processus chromatographiques. Ainsi lorsque le volume de percolation est plus élevé que le volume de fuite, une baisse de rendement est observée (Rodier et al., 2009) : c'est le cas du foramsulfuron ;
- l'hydrophobicité des molécules : le protocole SPE multirésidus utilisé est alors tout simplement inadapté : c'est le cas de la spiroxamine et du triadiménol. En effet, les propriétés physico-chimiques des cartouches SPE (polarité, acidité, basicité et hydrophobicité des adsorbants) ainsi que le type de solvant d'extraction utilisés

affectent les interactions adsorbant/analyte pour *in fine* affecter l'efficacité d'extraction (Daszkiewicz et Voelkel, 2009).

Cependant, comme de nombreuses études l'ont déjà montré (Gervais et al., 2008 ; Köck-Schulmeyer et al., 2013 ; Pérez-Ortega et al., 2012), l'utilisation des cartouches Oasis HLB dans l'extraction pour l'analyse multirésidus de pesticides est un bon compromis en termes de rendement. L'analyse du triadiménol a été développée par GC-MS/MS au moyen de la SBSE pour améliorer les performances.

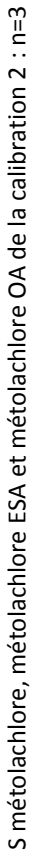


Figure 42 : Rendements d'extraction des eaux par SPE (n=21)

La limite de quantification (LQ) instrumentale d'un composé correspond à la plus faible concentration de celui-ci qui puisse être mesurée par l'instrument de façon fiable. Elle est déterminée pour un rapport signal sur bruit (S/N) de 10 à partir de solutions de composés non

soumises aux effets de matrice (solutions de contrôle de 10 et 100ng/g, cf. Tableau 10) soit $LQ \text{ (pg injecté)} = \text{quantité injectée (pg)} * 10 / (S/N)$.

Le rapport signal sur bruit est estimé *via* le logiciel de retraitement MassHunter après avoir choisi un segment de ligne de base de 60 secondes généralement situé avant le pic. La valeur du bruit est alors mesurée crête à crête, du minimum au maximum, sur toute la durée du segment choisi.

Les LQ protocoles des échantillons d'eau permettent de vérifier les performances de la méthode d'extraction utilisée et sont extrapolées pour un rapport signal sur bruit de 10 à partir d'échantillons à $\approx 100\text{ng/L}$. Ces LQ sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Limites de quantification des échantillons d'eau extraits par SPE (n=84)

	LQ (ng/L) (écart type)		LQ (ng/L) (écart type)		LQ (ng/L) (écart type)
acébutolol*	0,08 (0,14)	foramsulfuron	1,08 (0,80)	propanolol*	0,15 (0,09)
aténolol*	10,88 (10,02)	fosthiazate	0,09 (0,12)	propiconazole	3,85 (2,24)
atrazine	1,68 (1,25)	hexaconazole	4,60 (2,56)	propyzamide	0,65 (0,49)
bisoprolol*	0,10 (0,12)	hydroxyterbuthylazine	0,23 (0,14)	pyrimicarbe	0,19 (0,22)
caféine C13	1,67 (1,22)	iprovalicarbe	0,44 (0,35)	salbutamol*	0,74 (0,89)
carbofuran	0,25 (0,20)	isoproturon D6	0,27 (0,54)	salbutamol D3	1,04 (1,33)
chlortoluron	0,52 (0,52)	malathion	0,29 (0,15)	simazine	9,96 (3,49)
cyromazine*	1,63 (1,06)	métalaxyl	0,43 (0,48)	simazine hydroxy	1,96 (1,04)
DCPMU	1,86 (1,16)	métobromuron	2,46 (1,84)	sotalol*	0,65 (0,63)
DEA	1,62 (0,67)	S métolachlore**	0,53 (0,22)	sotalol D7*	2,12 (1,70)
desmétryne	0,34 (0,35)	métolachlore ESA**	7,10 (2,29)	spiroxamine	0,11 (0,14)
DIA	3,07 (1,33)	métolachlore OA**	3,46 (2,40)	tébuconazole	2,31 (2,37)
DIA D5	5,39 (2,15)	métoprolol*	0,27 (0,49)	terbuméton déséthyle	0,80 (0,46)
diméthomorphe	0,39 (0,51)	myclobutanil	1,59 (1,37)	terbuthylazine	0,23 (0,25)
diuron	0,45 (0,38)	norflurazon	0,15 (0,42)	terbuthylazine déséthyle	1,45 (1,16)
fénarimol	5,12 (2,37)	phosphamidon	0,30 (0,19)	tétraconazole	4,01 (2,10)
flusilazole	0,87 (0,85)	prochloraze	1,00 (0,37)	triadiménol	3,02 (2,00)

* PRC testé pour la calibration 1 : n=68

** molécule supplémentaire de la calibration 2 : n=16

Les LQ sont globalement assez basses (aux environs des 1-2ng/L) mais certaines molécules ont des LQ élevées comme l'aténolol, la DIA D5, le fénarimol, les métabolites du métolachlore, la simazine et les azoles (hexaconazole, propiconazole, tébuconazole, tétraconazole : LQ aux environs de 4ng/L). Les extractions des azoles ont donc été développées, comme pour le triadiménol, par SBSE suivie d'une analyse par GC-MS/MS pour améliorer la répétabilité (écart type moins élevé) et améliorer la LQ pour certains.

2.2.2.2. *Contrôle qualité pour l'extraction des POCIS*

Comme pour l'extraction sur phase solide, des blancs et des échantillons dopés artificiellement sont réalisés pour chaque série d'extraction de POCIS. Les échantillons dopés sont des cartouches en verre dans lesquelles 200mg de phase Oasis HLB propre est introduite et où une solution contenant les composés d'intérêt est déposée.

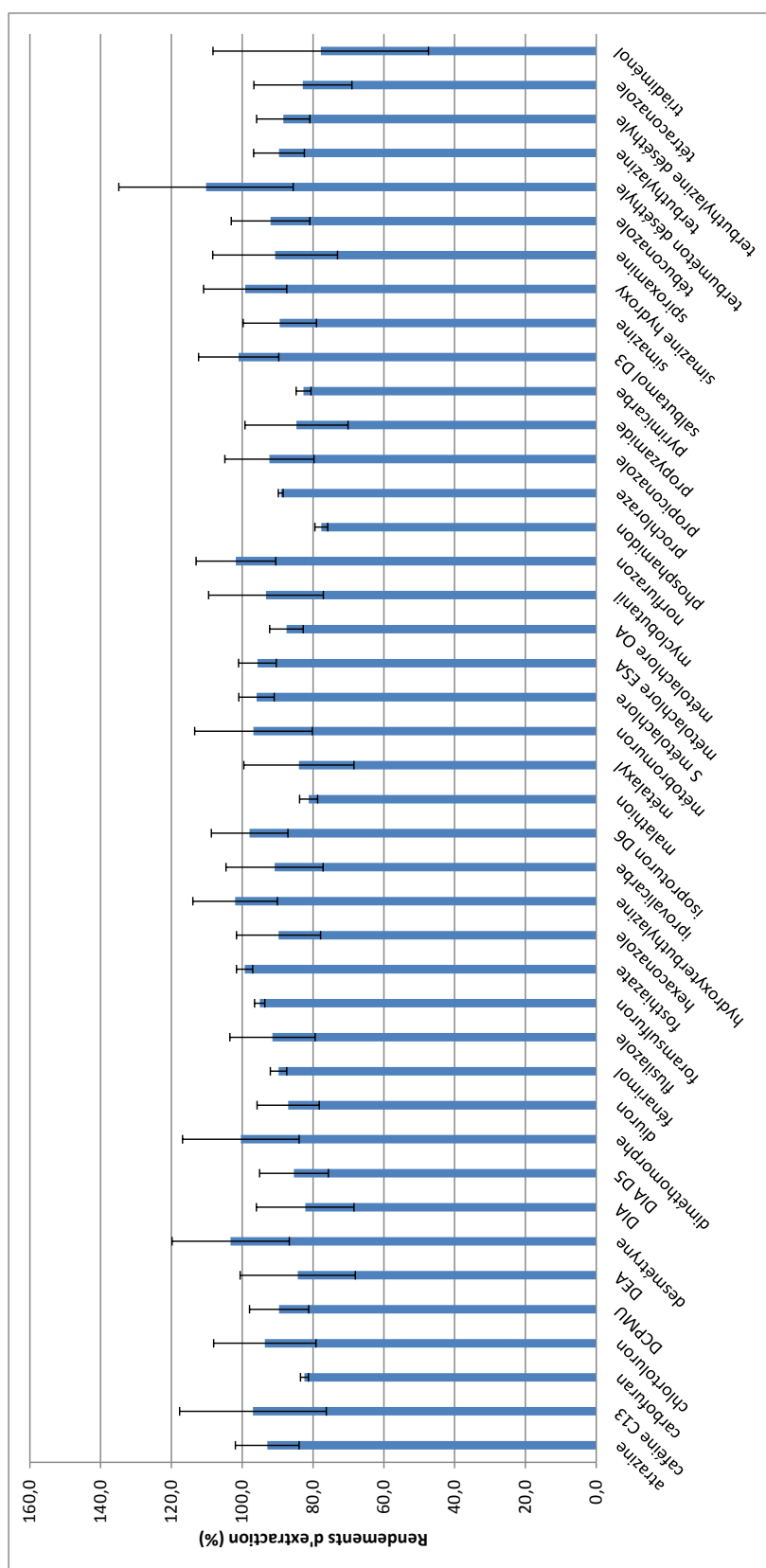
Tableau 13 : Quantités de composés retrouvées dans les blancs cartouches POCIS (n=11)

Quantité de composé (ng) (écart type)		Quantité de composé (ng) (écart type)		Quantité de composé (ng) (écart type)	
acébutolol	0,09 (0,03)	foramsulfuron	<LQ	propanolol	0,10 (0,02)
aténolol	0,04 (0,07)	fosthiazate	<LQ	propiconazole	0,05 (0,08)
atrazine	<LQ	hexaconazole	0,06 (0,10)	propyzamide	<LQ
bisoprolol	0,07 (0,01)	hydroxyterbuthylazine	0,02 (0,03)	pyrimicarbe	0,05 (0,01)
caféine C13	0,06 (0,10)	iprovalicarbe	0,03 (0,02)	salbutamol	0,06 (0,03)
carbofuran	0,08 (0,00)	isoproturon D6	0,06 (0,08)	salbutamol D3	0,04 (0,06)
chlortoluron	0,01 (0,01)	malathion	0,04 (0,00)	simazine	<LQ
cyromazine	0,07 (0,00)	métalaxyl	0,01 (0,01)	simazine hydroxy	0,01 (0,03)
DCPMU	0,01 (0,01)	métobromuron	0,16 (0,29)	sotalol	0,10 (0,05)
DEA	0,01 (0,02)	5 métolachlore*	<LQ	sotalol D7	0,08 (0,03)
desmétryne	0,01 (0,01)	métolachlore ESA*	<LQ	spiroxamine	0,03 (0,04)
DIA	0,45 (0,42)	métolachlore OA*	<LQ	tébuconazole	0,07 (0,11)
DIA D5	0,09 (0,13)	métoprolol	0,09 (0,02)	terbuméton déséthyle	0,02 (0,01)
diméthomorphe	0,03 (0,03)	myclobutanil	0,04 (0,06)	terbuthylazine	1,60 (0,67)
diuron	0,01 (0,01)	norflurazon	0,02 (0,03)	terbuthylazine déséthyle	0,01 (0,01)
fénarimol	<LQ	phosphamidon	0,02 (0,00)	tétraconazole	0,04 (0,07)
flusilazole	0,06 (0,10)	prochloraze	0,24 (0,05)	triadiménol	0,02 (0,04)

* molécule supplémentaire de la calibration 2 : n=3

La majorité des composés sont retrouvés en faible quantité dans les blancs cartouches POCIS (Tableau 13). En revanche, des quantités un peu plus élevées de DIA, de prochloraze et surtout de terbuthylazine sont retrouvées dans les blancs. Cela peut provenir d'une contamination de la verrerie ou des frittés. Pour ne quantifier que les composés accumulés dans la phase et éliminer les biais éventuels, les quantités retrouvées dans les blancs sont soustraites aux quantités retrouvées dans la phase des POCIS exposés. Toutefois, ces niveaux de concentration dans les blancs ne sont pas significatifs et n'influent pas sur la quantification des composés ciblés.

La Figure 43 présente les rendements d'extraction obtenus pour les différents analytes via des cartouches de 200mg de phase dopées par 80ng de composés.



S métolachlore, métolachlore ESA et métolachlore OA de la calibration 2 : n=3

Figure 43 : Rendements d'extraction des POCIS (n=21)

La majorité des rendements se trouvent dans la gamme 80-120% (erreur maximale tolérée de 20%). Seuls le phosphamidon et le triadiménol ont des rendements légèrement inférieurs à

80%. Ceci peut potentiellement s'expliquer par leur polarité qui se situe aux extrêmes de la gamme couverte par l'outil POCIS ($\log K_{ow}$ de 0,79 pour le phosphamidon et de 3,7 pour le triadiménol). L'adsorbant n'est peut-être pas adapté à ces molécules. Une solution serait alors de faire appel à des « POCIS like » c'est-à-dire des dispositifs au design identique à celui du POCIS classique mais avec une phase ou un type de membranes différent.

Les écarts types sont inférieurs à 20% sauf pour le terbuméton déséthyle (25%) et le triadiménol (30%).

Ces rendements montrent que l'utilisation du POCIS est adaptée aux contraintes environnementales (analyses de traces) et répond aux critères de reproductibilité et de répétabilité qui y sont associés.

Le Tableau 14 présente les limites de quantifications en ng par gramme de phase obtenues pour les échantillons POCIS. Ces LQ ont été obtenues par extrapolation, à partir de phase réceptrice de POCIS dopées à 100ng/g, du rapport signal sur bruit (égal à 10).

Tableau 14 : Limites de quantifications des extraits de POCIS (n=190)

	LQ POCIS (ng/g) (écart type)		LQ POCIS (ng/g) (écart type)		LQ POCIS (ng/g) (écart type)
acébutolol*	2,6 (1,8)	foramsulfuron	1,6 (1,2)	propanolol*	13,3 (15,6)
aténolol*	550,2 (203,3)	fosthiazate	0,1 (0,1)	propiconazole	3,7 (2,6)
atrazine	2,9 (1,6)	hexaconazole	2,2 (1,8)	propyzamide	2,1 (2,1)
bisoprolol*	1,6 (1,2)	hydroxyterbuthylazine	0,3 (0,2)	pyrimicarbe	0,2 (0,1)
caféine C13	3,4 (2,0)	iprovalicarbe	0,5 (0,6)	salbutamol*	28,9 (9,3)
carbofuran	0,2 (0,1)	isoproturon D6	1,6 (2,0)	salbutamol D3	262,7 (182,2)
chlortoluron	0,4 (0,3)	malathion	0,2 (0,1)	simazine	13,7 (6,6)
cyromazine*	265,0 (140,5)	métalaxyl	0,4 (0,3)	simazine hydroxy	0,9 (0,4)
DCPMU	3,0 (3,0)	métobromuron	4,8 (2,9)	sotalol*	244,4 (5,9)
DEA	3,8 (3,7)	S métolachlore**	0,3 (0,3)	sotalol D7	456,5 (129,4)
desmétryne	0,6 (0,6)	métolachlore ESA**	6,1 (3,5)	spiroxamine	0,2 (0,2)
DIA	4,0 (1,6)	métolachlore OA**	2,5 (2,1)	tébuconazole	0,8 (0,8)
DIA D5	10,3 (3,0)	métoprolol*	2,1 (1,0)	terbuméton déséthyle	0,5 (0,6)
diméthomorphe	0,3 (0,4)	myclobutanil	3,2 (2,6)	terbuthylazine	0,9 (1,4)
diuron	0,9 (1,4)	norflurazon	0,1 (0,2)	terbuthylazine déséthyle	3,0 (2,9)
fénarimol	4,1 (2,2)	phosphamidon	0,5 (0,3)	tétraconazole	3,3 (2,2)
flusilazole	3,1 (3,3)	prochloraze	0,6 (0,3)	triadiménol	2,3 (1,7)

* PRC testé pour la calibration 1 : n=150

** molécule supplémentaire de la calibration 2 : n=40

Les LQ obtenues sont globalement basses (inférieures à 10ng/g de phase) mais les composés utilisés comme PRC ont des LQ plus élevées (cyromazine, DIA D5) en particulier les bêtabloquants. L'analyse des PRC a été réalisée par la méthode multirésidus décrite

précédemment (cf. Tableau 9). Les LQ élevées observées pour les PRC sont dues à de faibles valeurs de rapport de signal sur bruit qui peuvent être causées : par un mauvais choix de segment de ligne de base lors de leur détermination ; à la présence d'interférents. Ces faibles LQ peuvent aussi être liées à un mauvais choix d'étalon interne (pour les bétabloquants par exemple) et à une méthode multiclassés inadaptée. Concernant les azoles (flusilazole, hexaconazole, propiconazole, tébuconazole, tétraconazole), les LQ pour les POCIS sont satisfaisantes. Ainsi, l'analyse des extraits POCIS sera faite pour tous les composés en LC-MS/MS.

2.3. *Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS/MS)*

L'analyse par GC-MS/MS fait suite à une thermo désorption des molécules de la phase PDMS du barreau SBSE. Ceci est fait au moyen d'un désorbeur thermique TDU (Thermal Desorption Unit) monté en série avec un injecteur à programmation de température CIS (Cooled Injection System). Le barreau est mis dans un tube étanche à l'air (tube de désorption thermique) mis sur le passeur d'échantillon. Il est ensuite introduit dans le TDU maintenu à 50°C alors que le CIS est refroidi à -50°C avec de l'azote liquide. Puis le TDU est amené à 300°C pour une durée de désorption de trois minutes. Les analytes sont alors condensés dans le CIS puis après une rapide montée en température, ils sont injectés dans le GC-MS/MS (Figure 44).

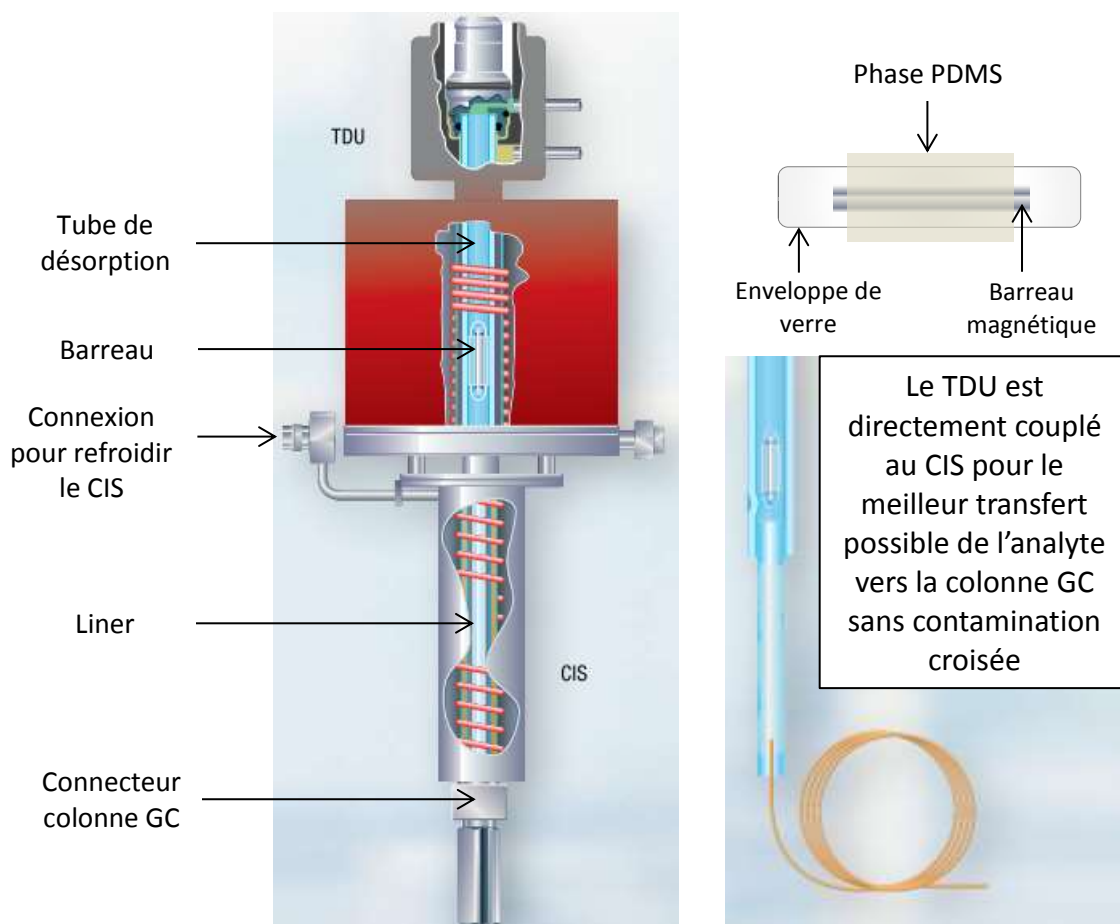


Figure 44 : Schéma de principe du couplage TDU/CIS – GC/MS (d'après Gerstel)

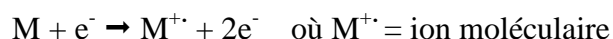
Les azoles (pesticides hydrophobes et volatils) initialement extraits par SPE puis analysés par LC-MS/MS pour éviter les injections multiples, ont été finalement extraits des eaux par la méthode SBSE suivi d'une analyse par GC-MS/MS pour permettre d'atteindre des limites de quantification plus faibles.

Le couplage GC-MS/MS utilisé est constitué d'un chromatographe en phase gazeuse 7890A (Agilent Technologies, Les Ulis) et d'un spectromètre de masse triple quadripôle MSD QQQ7000A (Agilent Technologies, Les Ulis).

La chromatographie en phase gazeuse consiste en un partage des composés entre la phase mobile gazeuse, c'est-à-dire le gaz vecteur (hélium 6.0 – Linde, Saint Priest) et la phase stationnaire, une colonne apolaire HP-5MS-UI (5% phényl) – méthylpolysiloxane (longueur : 30m ; diamètre interne 0,25mm ; épaisseur du film : 0,25µm ; Agilent J&W, Les Ulis). Les paramètres chromatographiques sont reportés en Annexe VII.

Comme pour la LC-MS/MS, les molécules séparées sont amenées au spectromètre de masse *via* une ligne de transfert et sont ensuite ionisées.

L'ionisation se fait cette fois par impact électronique. Le principe est le suivant : les analytes entrent dans la chambre d'introduction du spectromètre de masse en tandem pour y être bombardés par un flux d'électrons de forte énergie. Certaines molécules (notées M) sont alors ionisées selon la réaction :



Suite à des réactions secondaires et des réarrangements, de nombreux fragments sont formés. Les ions formés sont alors accélérés puis focalisés (*via* une électrode chargée positivement) vers l'analyseur : le triple quadripôle (le principe est alors le même que celui décrit précédemment). Les paramètres de détection des molécules ciblées sont indiqués ci-après (Tableau 15).

Tableau 15 : Paramètres GC-MS/MS et temps de rétention des molécules ciblées

Composés	t_R (min)	MS/MS (1)	MS/MS(2)	CE1 (V)	CE 2 (V)
flusilazole ^a	20,198	233>165	206>137	14	16
hexaconazole ^a	19,809	175>111	231>111	24	24
tébuconazole ^b	21,698	125>89	125>63	14	14
tétraconazole ^a	18,385	336>204	171>136	28	6
triadiménol ^a	19,051 - 19,205	168>70	112>85	6	10
malathion D6	17,969	269>115	-	10	-
parathion méthyle D6	17,215	174>100	-	10	-

t_R : temps de rétention ; CE : énergie de collision ; ^a dosé par le malathion D6 ; ^b dosé par le parathion méthyle D6

Comme pour l'analyse par LC-MS/MS, des solutions de contrôle sont injectées pour vérifier le bon fonctionnement de l'appareillage.

Le Tableau 16 présente la carte de contrôle des composés analysés extraits par SBSE.

Tableau 16 : Carte de contrôle des composés extraits par SBSE (n=11)

	Coefficient de réponse	Rendement (%) (écart type)	LQ instrumentale (pg injecté)
flusilazole	2,06 (0,15)	104,3 (11,5)	0,49 (0,09)
hexaconazole	3,68 (0,31)	101,5 (8,3)	0,87 (0,17)
tébuconazole	5,32 (1,52)	102,3 (8,6)	1,14 (0,32)
tétraconazole	1,98 (0,13)	103,0 (5,9)	1,50 (1,26)
triadiménol	8,59 (1,24)	109,1 (14,2)	5,84 (3,82)

Les limites de quantification des composés obtenues pour des échantillons d'eau non dopés sont données dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Limites de quantification des échantillons d'eau extraits par SBSE (n=22)

	LQ (ng/L) (écart type)
flusilazole	0,69 (0,21)
hexaconazole	1,39 (0,49)
tébuconazole	2,97 (0,55)
tétraconazole	1,82 (0,74)
triadiménol	4,00 (0,82)

La répétabilité est améliorée par rapport aux analyses par SPE/LC-MS/MS pour chacun des composés (la gamme d'écart type relatif passant de 52,4-102,3% à 18,4-40,8%). La limite de quantification a été abaissée pour le flusilazole, l'hexaconazole et le tétraconazole et reste similaire pour le tébuconazole et le triadiménol.

Chapitre 3 : Développements des échantillonneurs passifs de type POCIS

Ce chapitre est consacré à la compréhension du fonctionnement des échantillonneurs passifs de type POCIS dans l'optique d'optimiser leur usage dans des milieux soumis à des écoulements intermittents.

Ainsi, la première partie présente de manière générale les dispositifs expérimentaux et se consacre à l'interprétation des résultats obtenus pour chacune des calibrations.

La première calibration vise à déterminer les taux d'échantillonnages des analytes ciblés et l'impact du choix du solvant d'enrobage et des conditions d'exposition du dispositif sur l'accumulation. Elle s'attache, en outre, à tester des PRC potentiels.

La seconde calibration vise quant à elle à évaluer l'impact de l'assèchement du POCIS lors de son exposition et l'utilité des PRC dans ce contexte.

La deuxième partie établit un comparatif des résultats obtenus lors des calibrations avec ceux disponibles dans la bibliographie.

Enfin, une synthèse est effectuée dans une dernière partie.

Partie 1 : Calibration des POCIS en laboratoire

Comme discuté dans le chapitre 1, il est nécessaire de déterminer les taux d'échantillonnage R_S ou constantes d'accumulation k_u des contaminants pour accéder à leurs concentrations dans l'eau *via* leurs concentrations dans le POCIS. Pour ce faire, des pilotes de laboratoires sont mis en place et des calibrations sont menées.

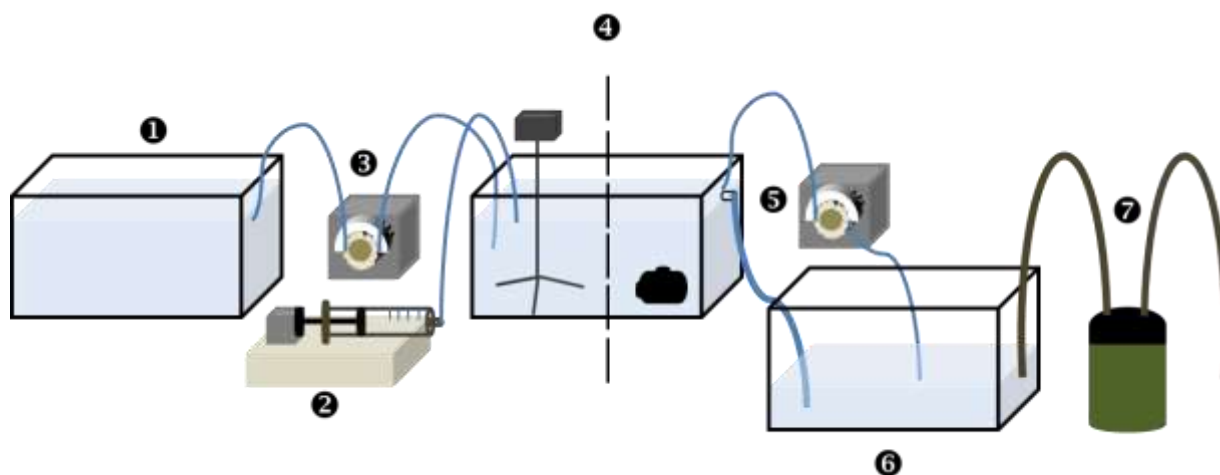
1.1. Principe de l'étalonnage des POCIS

Deux calibrations ont été conduites lors de ces travaux de thèse : CALIPEST et CALSECHE.

Pour chacune d'entre elles, des paramètres communs étaient conservés :

- la mise à l'obscurité des aquariums : ceci permet de s'affranchir de la photodégradation possible de certains composés,
- le travail à taux de POCIS constants : pour éviter toute perturbation du milieu,
- le travail en duplicats,
- la contamination en flux continu (pour une contamination nominale de 100ng/l) *via* une pompe péristaltique REGLO (ISMATEC, Glattbrugg, Allemagne).

Pour ces travaux d'étalonnage, le dispositif général d'expérimentation est toujours composé des mêmes éléments dont la disposition et les spécificités sont décrits sur la Figure 45 .



❶ Aquarium de garde : alimente en eau le pilote ❷ Pousse - seringue *kd* Scientific (Massachusetts, États-Unis) : amène la solution de contamination dans l'aquarium d'exposition ❸ Pompe péristaltique : amène l'eau de l'aquarium de garde à l'aquarium d'exposition ; elle est réglée pour un renouvellement d'un tiers du volume considéré par jour ❹ Aquarium d'exposition : les POCIS y sont exposés à l'eau contaminée. Il est agité soit par un système de pales (à gauche) soit par un système de pompe immergée (à droite) ❺ Evacuation de l'eau contaminée : elle se fait soit par surverse soit *via* une pompe péristaltique ❻ Aquarium « tampon » : recueille l'eau contaminée pour qu'elle soit traitée ❼ Pompe à charbon actif : permet de décontaminer l'eau avant son évacuation.

Figure 45 : Dispositif expérimental général d'un étalonnage de POCIS en flux continu

Les sous parties suivantes s'attachent à décrire et interpréter les deux étalonnages effectués.

1.2. Calibration CALIPEST

Cet étalonnage a été fait dans le but, d'une part de déterminer les taux d'échantillonnages de molécules d'intérêt (molécules Phyt'eau et pesticides couramment trouvés dans les milieux naturels) mais aussi dans le but d'étudier l'influence de plusieurs paramètres :

- L'influence des conditions de calibration : type d'agitation, position du POCIS ;
- L'influence du solvant d'enrobage de la phase : méthanol (MeOH) ou dichlorométhane (DCM) ;
- Tester différents PRC possibles et des couples PRC « natifs » et PRC « marqués » pour voir s'il y a une différence de désorption : caféine C13, cyromazine, DIA D5, acébutolol, aténolol, propanol, salbutamol/salbutamol D3, sotalol/sotalol D7.

Pour ce faire, quatre aquariums remplis d'eau du robinet ont été mis en place et dopés par des solutions de composés dans le méthanol (au total, les aquariums de 27L et 300L contiennent respectivement à la fin de l'exposition 0,003% et 0,03% de méthanol). Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 18. La Figure 46 présente ces pilotes de laboratoire.

Tableau 18 : Caractéristiques des aquariums de calibration

Aquarium	Volume de l'aquarium (L)	Type d'agitation	Position du POCIS	Nombre de POCIS à taux constant
Aquarium 1	300	Pompe immergée	Horizontal	12
			+	+
			Vertical	12
Aquarium 2	27	Pales (45 rpm)	Carrousel vertical	12
Aquarium 3	27	Pales (45 rpm)	Holders	12
Aquarium 4	27	Pales (45 rpm)	Guirlande verticale	12

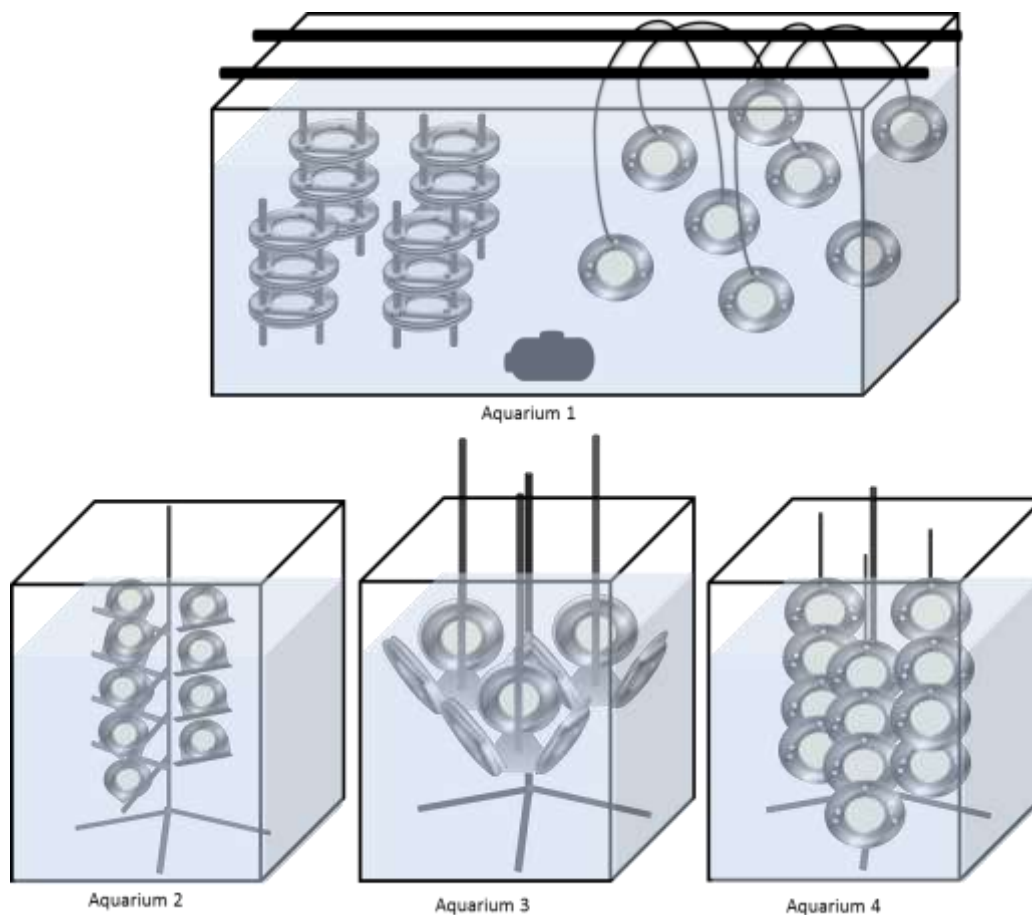


Figure 46 : Aquariums de calibration

1.2.1. Cinétique d'accumulation des composés dans les POCIS

Afin de déterminer les R_S des 35 composés étudiés ainsi que les constantes de désorption k_e des 12 PRC avec lesquels la phase a été dopée, 170 POCIS au total ont été exposés dans les aquariums. La concentration théorique dans ces derniers est de 100ng/L. Des prélèvements d'eau de 150mL ont été faits chaque jour dans chacun des aquariums pour caractériser le milieu d'exposition. Le plan d'échantillonnage est présenté en Annexe VIII.

Dans un premier temps, il a fallu déterminer les concentrations dans les eaux des aquariums au cours de la calibration. C'est ce qui a été fait par la méthode SPE explicitée dans le chapitre 2 § 1.2.2.1.

Les résultats de suivi par SPE des concentrations en composés dans l'eau des aquariums ont montré une forte variabilité des réponses dans l'aquarium 4. Cela peut être dû à un temps d'équilibration de l'aquarium insuffisant. Des études de Capdeville (2011) ont montré qu'il

était nécessaire pour s'assurer de la stabilité du montage (débit des pompes péristaltiques et stabilité des concentrations dans l'eau) de réaliser un dopage initial trois jours avant la mise en eau des POCIS. Lors de CALIPEST l'équilibration a été faite sur deux jours, ce qui a pu impacter l'aquarium 4. De plus, les pertes ou les gains en concentration constatés dans le suivi réalisé peuvent être respectivement imputables à des phénomènes d'adsorption des pesticides (sur les parois de l'aquarium, au niveau des tuyaux...) ou de relargage par les supports utilisés. L'absorption sur les matériaux supports tels que le verre ou le téflon a de nombreuses fois été rapportée (Barcelo et Hennion, 1997 ; Stan et al., 1995 ; Wheelock et al., 2005) : l'adsorption sur le téflon est en général plus élevée que sur le verre. Cette absorption concerne généralement des composés hydrophobes à solubilité dans l'eau très basse comme les organochlorés, les pyrèthrinoïdes... La désorption de certains composés a également été observée notamment lors d'une étude de Sharom et Solomon (1981) sur la perméthrine fortement désorbée du téflon mais qui en revanche désorbe difficilement du polyéthylène. Enfin, la formation de biofilm a été constatée lors de l'exposition des POCIS ; les microorganismes qui le composent ont pu biodégrader des pesticides.

Ainsi, comme les résultats obtenus pour les autres aquariums ne sont pas du même ordre de grandeur, aucune extrapolation à partir de ceux-ci n'a pu être faite. Les données de l'aquarium 4 n'ont donc pas été exploitées malgré une accumulation des analytes d'intérêt constatée dans les POCIS exposés.

Les taux d'échantillonnage ont été calculés pour les aquariums 1, 2 et 3 par régression linéaire du rapport $\frac{C_{POCIS}}{C_{eau}}$ en fonction du temps d'exposition d'après l'équation (8) du chapitre 1 :

$$C_{POCIS} = \frac{C_w R_s t}{M_{POCIS}}.$$

Plusieurs comportements d'accumulation sont observés. Quelques exemples en sont montrés sur la Figure 47 où l'accumulation dans le POCIS est exprimée en ng/g de phase en fonction du temps d'exposition considéré. On constate alors que l'on a trois grands types d'accumulation : linéaire, effet retard et équilibre. Les profils d'accumulation de chacun des analytes sont présentés en Annexe X.

Lorsque l'on a une accumulation linéaire, on est dans le cas idéal décrit dans le chapitre 1 §2.2.2.2 où l'on considère que les échanges sont isotropes. Le transfert de masse de l'eau vers la phase réceptrice est linéairement proportionnel à la différence d'activité chimique de la

molécule dans l'eau et dans la phase. On a alors affaire à une cinétique de premier ordre qui simplifie grandement les calculs. Dans ce cas-là, il est aisé de déterminer le k_u de chacun des analytes puisqu'il correspond en effet à la pente de la droite (passant par zéro, la droite de régression linéaire y est forcée) d'accumulation lors de cette phase intégrative.

Si maintenant on se trouve dans le cas d'un effet retard ou si on atteint l'équilibre ; l'approximation par une cinétique d'ordre un n'est pas adaptée car elle serait trop éloignée de la réalité (Belles, 2012) ; le k_u ne peut donc pas être calculé mais peut être estimé.

L'équilibre thermodynamique entre l'eau et la phase réceptrice est atteint lorsque le temps de demi-équilibre ($t_{1/2}$) est dépassé. Ce dernier correspond à la période nécessaire pour atteindre la moitié de la quantité maximale de contaminant qui puisse être séquestrée dans le POCIS. Le temps d'exposition est alors suffisamment long pour considérer qu'il tend vers l'infini. L'équation (1) du chapitre 1, $\frac{dC_{POCIS}}{dt} = k_u C_w - k_e C_{POCIS}$, devient alors $C_{POCIS} = C_w \frac{k_u}{k_e} = C_w K_{sw}$.

Le coefficient de partage eau/adsorbant POCIS (K_{sw}) permet alors d'estimer la concentration de la molécule ciblée sous forme dissoute (Mills et al., 2010).

Lorsque le temps d'exposition du dispositif est inférieur au $t_{1/2}$, l'accumulation est considérée linéaire. Le taux d'échantillonnage peut alors être estimé sur cette période comme dans le cadre d'une accumulation linéaire.

L'effet retard correspond à un temps de latence (t_{lag}) nécessaire aux molécules ciblées pour diffuser à travers la membrane et atteindre la phase réceptrice. Une fois cette période passée, l'accumulation devient linéaire ; le taux d'échantillonnage peut alors être estimé sur cette période (Nyoni et al., 2011).

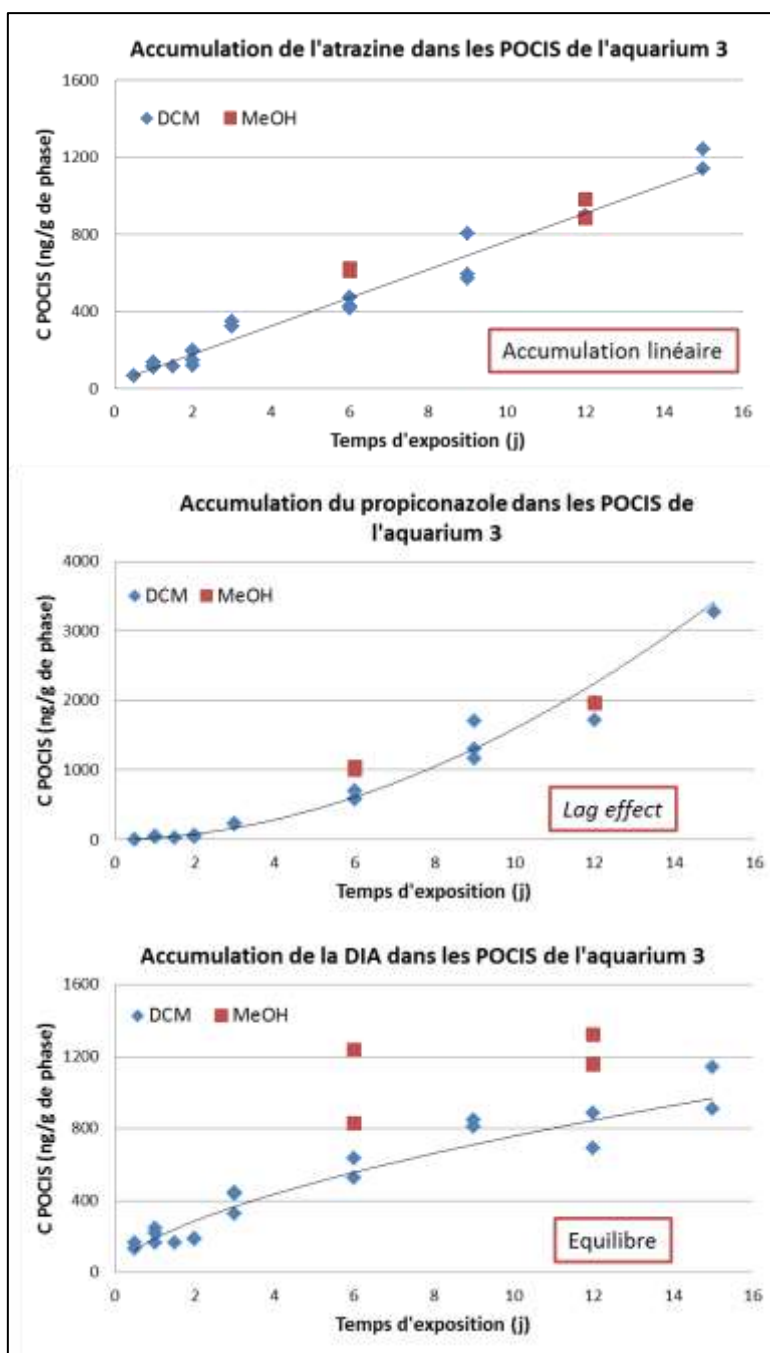


Figure 47 : Exemples de comportements d'accumulation observés lors de la calibration CALIPEST

Les comportements d'accumulation des composés dans le POCIS sont étroitement liés aux propriétés physico-chimiques de ceux-ci mais aussi fortement liés à la présence de la membrane qui régit l'accumulation dans la plupart des cas.

Lors de cette étude, des membranes microporeuses de polyéthersulfone sont utilisées. Ces dernières, polaires, ont une grande affinité avec les composés hydrophobes qui sont alors plus long à traverser la couche limite eau et la membrane. Ce temps de latence augmente alors avec l'hydrophobicité (Vermeirssen et al., 2009) et dépend des propriétés de la membrane

(notamment son épaisseur et sa porosité) et du coefficient de diffusion des molécules au travers de la membrane (Moschet et al., 2014). Les azoles (avec une gamme de $\log K_{ow}$ allant de 2,94 à 4,12) illustrent parfaitement cet état de fait lors de cette calibration car elles présentent toutes un profil avec effet retard plus ou moins important. Pour limiter voire annuler l'effet retard que présentent certaines molécules, l'utilisation de membranes en nylon (30 μm) peut être une solution car les composés les plus hydrophobes sont linéairement accumulés avec ce type d'échantillonneur (Belles et al, 2013).

Dans la même continuité, plus un composé est hydrophile, plus l'équilibre est atteint rapidement. En effet, le transfert dans la couche limite eau et la diffusion à travers la membrane PES sont facilités et entraînent une accumulation plus rapide des composés concernés dans la phase réceptrice. C'est le cas par exemple pour la DIA et la DEA qui ont des $\log Kow$ respectifs de 1,15 et 1,5.

Les taux d'échantillonnage calculés pour un enrobage de phase dans le dichlorométhane ainsi que les comportements associés à chacun des analytes calibrés sont indiqués dans le Tableau 19. Ces taux d'échantillonnage seront comparés dans la partie 2 de ce chapitre à ceux retrouvés dans la littérature.

Tableau 19 : Comportement d'accumulation et taux d'échantillonnage calculés pour les molécules CALIPEST

AQUARIUM 1			AQUARIUM 2			AQUARIUM 3		
	R _s (L/j) vertical	R _s (L/j) horizontal		R _s (L/j)	Profil d'accumulation		R _s (L/j)	Profil d'accumulation
atrazine	0,26	0,28	atrazine	0,23	linéaire	atrazine	0,22	linéaire
carbofuran	0,33	0,35	carbofuran	0,21	linéaire	carbofuran	0,26	linéaire
chlortoluron	0,38	0,43	chlortoluron	0,27	linéaire	chlortoluron	0,19	linéaire
DCPMU	0,31	0,28	DCPMU	0,19	léger lag	DCPMU	0,17	léger lag
DEA	0,30	0,23	DEA	0,13	équilibre	DEA	0,13	équilibre
desmétryne	3,05	3,57	DIA	0,27	équilibre	desmétryne	1,52	lag
DIA	0,29	0,33	diméthomorphe	0,32	lag	DIA	0,30	équilibre
diméthomorphe	0,38	0,37	diuron	0,21	léger lag	diméthomorphe	0,28	lag
diuron	0,21	0,24	fénarimol	0,66	lag	diuron	0,22	léger lag
fénarimol	0,44	0,39	flusilazole	0,19	fort lag	fénarimol	0,86	lag
flusilazole	0,21	0,24	fosthiazate	0,28	lag	flusilazole	0,16	fort lag
fosthiazate	0,38	0,34	hexaconazole	0,71	lag	fosthiazate	0,43	lag
hexaconazole	0,41	0,37	hydroxy terbuthylazine	0,71	linéaire	hexaconazole	0,73	lag
hydroxy terbuthylazine	0,28	0,34	iprovalicarbe	0,27	linéaire	hydroxy terbuthylazine	0,66	linéaire
iprovalicarbe	0,38	0,37	métalaxyl	0,21	linéaire	iprovalicarbe	0,33	linéaire
métalaxyl	0,26	0,29	métobromuron	0,09	équilibre	métalaxyl	0,23	linéaire
métobromuron	0,42	0,44	myclobutanil	0,42	léger lag	métobromuron	0,15	équilibre
myclobutanil	0,73	0,67	norflurazon	0,28	léger lag	myclobutanil	0,51	léger lag
norflurazon	0,39	0,42	phosphamidon	0,31	léger lag	norflurazon	0,23	léger lag
phosphamidon	0,19	0,21	prochloraze	0,11	fort lag	phosphamidon	0,23	léger lag
prochloraze	0,05	0,08	propiconazole	0,90	lag	prochloraze	0,07	fort lag
propiconazole	0,54	0,49	propyzamide	0,19	léger lag	propiconazole	1,05	lag
propyzamide	0,24	0,27	pyrimicarbe	0,33	équilibre	propyzamide	0,23	léger lag
pyrimicarbe	0,64	0,71	simazine	0,88	linéaire	pyrimicarbe	0,36	équilibre
simazine	0,48	0,53	hydroxy simazine	0,45	léger curvilinéaire	simazine	0,83	linéaire
hydroxy simazine	0,25	0,26	spiroxamine	0,44	léger lag	hydroxy simazine	0,30	léger curvilinéaire
spiroxamine	0,16	0,18	tébuconazole	0,36	lag	spiroxamine	0,37	léger lag
tébuconazole	0,51	0,50	terbuméton déséthyle	3,90	lag	tébuconazole	0,50	lag
terbuméton déséthyle	0,64	0,77	terbuthylazine	0,50	léger lag	terbuméton déséthyle	2,10	lag
terbuthylazine	0,42	0,46	terbuthylazine déséthyle	0,61	linéaire	terbuthylazine	0,47	léger lag
terbuthylazine déséthyle	0,59	0,68	tétraconazole	0,50	lag	terbuthylazine déséthyle	0,58	linéaire
tétraconazole	0,45	0,44	triadiménol	0,21	lag	tétraconazole	0,61	lag
triadiménol	0,09	0,08				triadiménol	0,32	lag

Pour les composés hydrophobes, trois niveaux de temps de latence (t_{lag}) se détachent :

- $t_{lag} \approx 2$ jours : desmétryne, fosthiazate, hexaconazole, propiconazole, tébuconazole, terbuméton déséthyle, tétraconazole, triadiménol ;
- $t_{lag} \approx 3$ jours : fénarimol, flusilazole ;
- $t_{lag} \approx 6$ jours : prochloraze.

Cet effet retard engendre une erreur sur le calcul de la concentration dans l'eau. Pour estimer cette erreur, les concentrations dans l'eau avec et sans biais (respectivement $C_{w \text{ estimé}}$ et $C_{w \text{ lag}}$) ont été estimées pour une concentration arbitraire dans le POCIS fixée à 125ng/g *via* l'équation (14) $C_w = \frac{C_{POCIS} \times M_{POCIS}}{R_S t}$. Les temps d'exposition utilisés pour $C_{w \text{ estimé}}$ et $C_{w \text{ lag}}$ sont respectivement t = temps d'expérimentation soit 15 jours et t = temps d'expérimentation – t_{lag} . L'erreur estimée en pourcentage correspond donc à :

$$\text{Erreur} = \frac{C_{w \text{ lag}} - C_{w \text{ estimé}}}{C_{w \text{ lag}}} \times 100$$

L'erreur engendrée sur le calcul de concentration est donc estimée à 13, 20 et 40% pour des temps de latence respectifs de 2, 3 et 6 jours.

Pour des conditions expérimentales identiques (agitation, position du POCIS, température...), les R_S obtenus lors de la calibration sont pour la majorité des composés similaires aux R_S obtenus lors des travaux de thèse et des travaux de recherche présentés chapitre 1 § 2.2.2.3. C'est le cas par exemple de l'atrazine (R_S variant de 0,25 à 0,29L/j pour des conditions de pompe immergée avec un POCIS en position verticale). Certains composés ont des R_S quasi identiques en toutes conditions et pourraient donc servir de molécule de référence pour les prochaines calibrations. La propyzamide illustre bien cela avec une moyenne des R_S de 0,22L/j ($\pm 0,04$).

Parallèlement aux déterminations des R_S , une étude des comportements d'accumulation dans les POCIS reliée aux caractéristiques physico-chimiques des composés (famille, polarité) et aux divers dispositifs de calibration (pales, pompe immergée, position du POCIS, type d'enrobage de phase) a été menée.

L'accumulation selon le type de solvant d'enrobage a été étudiée car le méthanol et le dichlorométhane sont les deux solvants couramment utilisés mais aussi pour confirmer ou

infirmes les observations des travaux de Belles (Lissalde, 2010 ; Fauvelle, 2012 ; Kim Tiam, 2013 ; Belles, 2012 ; Wund, 2013 ; Soulier, 2012). Les R_S obtenus pour des POCIS enrobés au MeOH sont estimés sur des prélèvements effectués après 6 et 12 jours d'exposition (Tableau 20). Les R_S des molécules qui atteignent l'équilibre n'ont pas été estimés car leur $t_{1/2}$ est supérieur à 6 jours.

Tableau 20 : Taux d'échantillonnage (R_S en L/j) des pesticides pour les POCIS enrobés au méthanol

	Aquarium 1 vertical MeOH	Aquarium 1 horizontal MeOH	Aquarium 2 MeOH	Aquarium 3 MeOH
atrazine	0,22	0,30	0,26	0,26
carbofuran	0,26	0,46	0,28	0,28
chlortoluron	0,34	0,41	0,26	0,22
DCPMU	0,24	0,31	0,22	0,21
DEA	-	-	-	-
desmétryne	2,57	3,30	-	1,47
DIA				
diméthomorphe	0,42	0,31	0,39	0,23
diuron	0,20	0,25	0,29	0,26
fénarimol	0,43	0,39	0,87	0,91
flusilazole	0,19	0,25	0,20	0,16
fosthiazate	0,42	0,38	0,42	0,34
hexaconazole	0,35	0,36	0,87	0,82
hydroxyterbutylazine	0,22	0,30	0,82	0,73
iprovalicarbe	0,30	0,41	0,32	0,33
métalaxyl	0,23	0,31	0,28	0,26
métobromuron	0,52	0,56	-	-
myclobutanil	0,76	0,81	0,67	0,62
norflurazon	0,32	0,40	0,37	0,25
phosphamidon	0,22	0,27	0,27	0,18
prochloraz	0,06	0,10	0,12	0,07
propiconazole	0,46	0,45	1,07	1,18
propyzamide	0,22	0,25	0,26	0,27
pyrimicarbe	0,60	0,80	-	-
simazine	0,54	0,74	1,84	1,25
simazine hydroxy	0,27	0,42	0,63	0,37
spiroxamine	0,16	0,20	0,69	0,47
tébuconazole	0,40	0,40	0,46	0,51
terbuméton déséthyl	0,61	1,19	6,24	2,57
terbutylazine	0,37	0,59	0,69	0,59
terbutylazine déséthyl	0,57	0,99	0,99	0,66
tétraconazole	0,40	0,44	0,83	0,90
triadiménol	0,08	0,12	0,36	0,34

Une analyse en composantes principales (ACP) de ces données permet de comparer les R_S moyens obtenus en fonction du solvant d'enrobage utilisé.

Le méthanol est un solvant protique polaire c'est-à-dire qu'il contient un hydrogène lié à un atome fortement électronégatif (l'oxygène), et qu'il est donc susceptible de créer une liaison hydrogène avec un atome très électronégatif porteur d'un doublet non liant (fluor, oxygène, azote). De ce fait, son utilisation pour enrober la phase pourrait conduire à l'activation de sites d'adsorption spécifiques de l'adsorbant Oasis HLB (les sites de N-vinylpyrrolidone). Le dichlorométhane est un solvant aprotique polaire, il ne peut donc pas conduire à la formation d'une liaison hydrogène. Ainsi, son utilisation pour l'enrobage ne devrait pas poser de problème pour l'accumulation des composés étudiés dans la phase contrairement à l'utilisation du méthanol.

La matrice des corrélations obtenue (test de corrélation linéaire de Pearson) prend en compte les différents types d'aquariums et solvants d'enrobage comme variables et les 19 R_S (correspondant aux R_S obtenus pour chaque molécule à profil linéaire considérée) comme observations. Elle est présentée dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Matrice de corrélation restreinte à l'étude du type d'aquarium et de solvant d'enrobage utilisé. Les corrélations fortes (supérieures à 0,70) sont indiquées en gras.

R_S moyen	Aquarium 1 vertical DCM	Aquarium 1 vertical MeOH	Aquarium 1 horizontal DCM	Aquarium 1 horizontal MeOH	Aquarium 2 DCM	Aquarium 2 MeOH	Aquarium 3 DCM	Aquarium 3 MeOH
Aquarium 1 vertical DCM	1,00	0,96	0,97	0,89	0,41	0,45	0,54	0,49
Aquarium 1 vertical MeOH	0,96	1,00	0,93	0,88	0,48	0,54	0,58	0,55
Aquarium 1 horizontal DCM	0,97	0,93	1,00	0,93	0,51	0,53	0,61	0,56
Aquarium 1 horizontal MeOH	0,89	0,88	0,93	1,00	0,57	0,63	0,65	0,64
Aquarium 2 DCM	0,41	0,48	0,51	0,57	1,00	0,94	0,95	0,93
Aquarium 2 MeOH	0,45	0,54	0,53	0,63	0,94	1,00	0,93	0,97
Aquarium 3 DCM	0,54	0,58	0,61	0,65	0,95	0,93	1,00	0,97
Aquarium 3 MeOH	0,49	0,55	0,56	0,64	0,93	0,97	0,97	1,00

Le Tableau 21 permet de montrer que le type de solvant d'enrobage n'a pas d'influence significative sur l'accumulation. En effet, la matrice de corrélation montre que les aquariums 2 et 3 avec enrobage dichlorométhane et méthanol sont corrélés positivement. De même concernant l'aquarium 1 pour les différents solvants d'enrobage et les différentes positions de POCIS, même si la corrélation est moins élevée. Les aquariums 2 et 3 ne sont pas corrélés avec l'aquarium 1.

Ces observations sont en accord avec ce que l'on pourrait attendre. En effet, à la fin de l'étape d'enrobage de la phase, le solvant qui a été utilisé est complètement évaporé, il n'y a donc en théorie plus d'interaction de ce solvant avec la phase et les molécules en présence.

Pour savoir si l'accumulation des composés dans le POCIS est significativement différente à agitation lente (pales) et à forte agitation (pompe immergée), un test paramétrique de nullité de la moyenne des différences a été effectué sur les R_s moyens des molécules pour l'aquarium à pompe immergée (aquarium 1 horizontal et vertical) et les aquariums à pales (aquarium 2 et 3). Les R_s moyens respectifs sont donnés Tableau 22.

L'hypothèse nulle (l'accumulation à agitation par pales n'est pas significativement différente de celle à agitation par pompe immergée) est vérifiée si la moyenne des différences est située dans l'intervalle de confiance (IC) déterminé pour un risque $\alpha = 0,05$. Dans le cas contraire, les accumulations sont significativement différentes selon le type d'agitation.

Tableau 22 : R_s moyens pour les systèmes pales et pompe immergée

	R_s moyen pompe immergée (L/j) (écart type)	R_s moyen pales(L/j) (écart type)
atrazine	0,27 (0,01)	0,23 (0,01)
carbofuran	0,34 (0,01)	0,24 (0,04)
chlortoluron	0,41 (0,04)	0,23 (0,05)
DCPMU	0,30 (0,02)	0,18 (0,01)
DEA	0,27 (0,05)	0,13 (0,00)
desmétryne	3,31 (0,37)	1,52 (0,00)
DIA	0,31 (0,03)	0,29 (0,02)
diméthomorphe	0,37 (0,01)	0,30 (0,03)
diuron	0,22 (0,02)	0,22 (0,01)
fénarimol	0,42 (0,05)	0,76 (0,14)
flusilazole	0,23 (0,02)	0,18 (0,02)
fosthiazate	0,36 (0,03)	0,36 (0,11)
hexaconazole	0,39 (0,03)	0,72 (0,01)

hydroxy terbuthylazine	0,31 (0,04)	0,69 (0,04)
iprovalicarbe	0,38 (0,01)	0,30 (0,05)
métalaxyl	0,28 (0,02)	0,22 (0,02)
métobromuron	0,43 (0,01)	0,12 (0,04)
myclobutanil	0,70 (0,04)	0,47 (0,06)
norflurazon	0,41 (0,02)	0,26 (0,03)
phosphamidon	0,20 (0,01)	0,27 (0,06)
prochloraze	0,07 (0,02)	0,09 (0,03)
propiconazole	0,52 (0,04)	0,98 (0,11)
propyzamide	0,26 (0,02)	0,21 (0,03)
pyrimicarbe	0,68 (0,05)	0,35 (0,02)
simazine	0,51 (0,04)	0,86 (0,04)
hydroxy simazine	0,26 (0,01)	0,38 (0,11)
spiroxamine	0,17 (0,01)	0,41 (0,05)
tébuconazole	0,51 (0,01)	0,43 (0,10)
terbuméton déséthyle	0,71 (0,09)	3,00 (1,27)
terbuthylazine	0,44 (0,03)	0,49 (0,02)
terbuthylazine déséthyle	0,64 (0,06)	0,60 (0,02)
tétraconazole	0,45 (0,01)	0,56 (0,08)
triadiménol	0,08 (0,01)	0,27 (0,08)

Le test a donné les résultats suivants :

- moyenne des différences : 0,03
- $t_{\alpha} = 2,037$ (table de Student pour un risque $\alpha = 0,05$)
- variance des différences : $s'_d = 0,55$
- IC [-0,19 ; 0,19]

La moyenne des différences appartient à [-0,19 ; 0,19], on ne peut pas rejeter l'hypothèse nulle au risque β de se tromper. Il n'y a pas de différence significative de l'accumulation à agitation lente et à agitation élevée. Cela concorde avec les observations de Wund (2013) concernant les études effectuées sur l'impact de l'agitation sur l'accumulation : la gamme de variation des R_S observés lors des travaux est relativement faible par rapport aux écarts de vitesse appliqués.

Si la différence n'est pas significative, on remarque toutefois trois comportements d'accumulation distincts vis-à-vis des différents systèmes de mélange et de débit utilisés :

- une accumulation équivalente pour les différents systèmes considérés ;
- une accumulation favorisée par le système de pompe immergée ;
- une accumulation favorisée par le système de pales.

L'accumulation est dite favorisée par un système lorsque le taux d'échantillonnage obtenu pour ce dernier est plus élevé que pour les autres systèmes de mélange et de débit utilisés.

Pour étudier plus en détail le comportement de chacun des pesticides calibrés selon la position du POCIS et le type d'agitation utilisés, une ACP a été réalisée.

Le cercle des corrélations obtenu (test de corrélation linéaire de Pearson) présenté en Figure 48 prend en compte les différents types d'aquariums comme variables et les 19 R_S (correspondant aux R_S obtenus pour chaque molécule à profil linéaire considérée) comme observations.

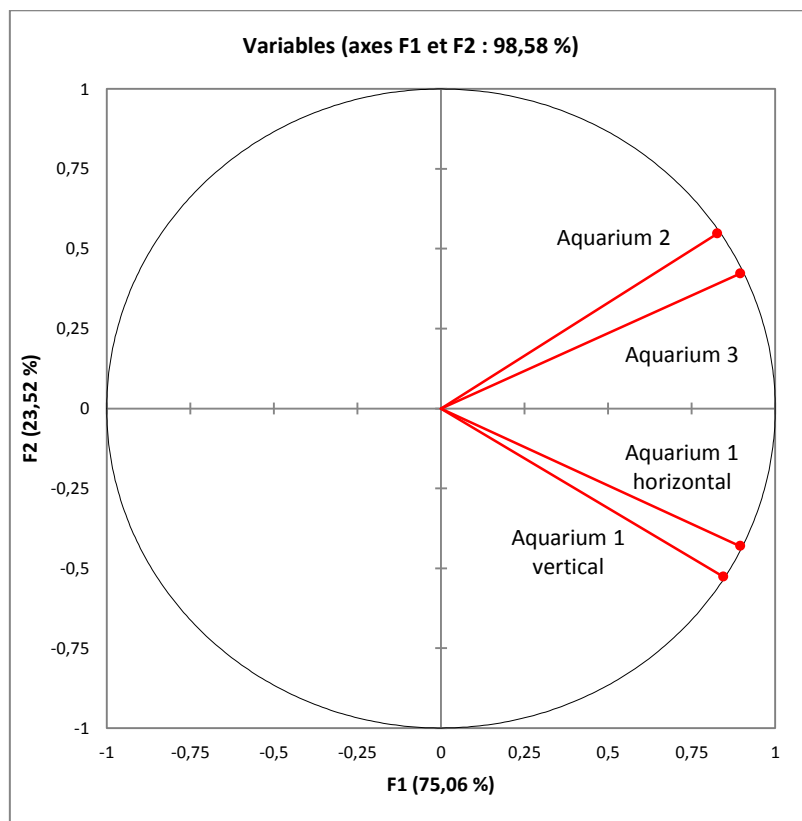


Figure 48 : Cercle de corrélation des différents types d'aquarium

Les points « aquarium 1 vertical », « aquarium 1 horizontal », « aquarium 2 » et « aquarium 3 » se confondent pratiquement au cercle de corrélation, ils sont donc très bien représentés sur le plan. L'angle plutôt fermé que forment les points « aquarium 1 vertical » et « aquarium 1 horizontal » indique que ces variables sont bien corrélées positivement entre elles. De même, pour les points « aquarium 2 » et « aquarium 3 ». En revanche, l'angle quasi droit formé entre le groupe « aquarium 1 vertical » - « aquarium 1 horizontal » et le groupe « aquarium 2 » - « aquarium 3 » montre l'indépendance de ces variables entre elles.

Cela amène à constater que les aquariums possédant un système de pales sont corrélés quelle que soit la position du POCIS (carrousel vertical ou holder) ; de même pour l'aquarium 1 puisque les données sont corrélées pour des positions de POCIS verticales et horizontales.

En revanche, les deux « groupes » d'aquariums non corrélés montrent l'importance du choix du système d'agitation dans l'accumulation alors que la position adoptée pour le POCIS influe peu sur cette même accumulation.

Une seconde ACP a été effectuée pour montrer l'impact du dispositif de calibration utilisé sur l'accumulation de chacune des molécules (19 pesticides ayant un profil d'accumulation linéaire). La carte des variables et des individus obtenue (Figure 49) est la représentation sur un plan des tendances observées par chaque pesticide.

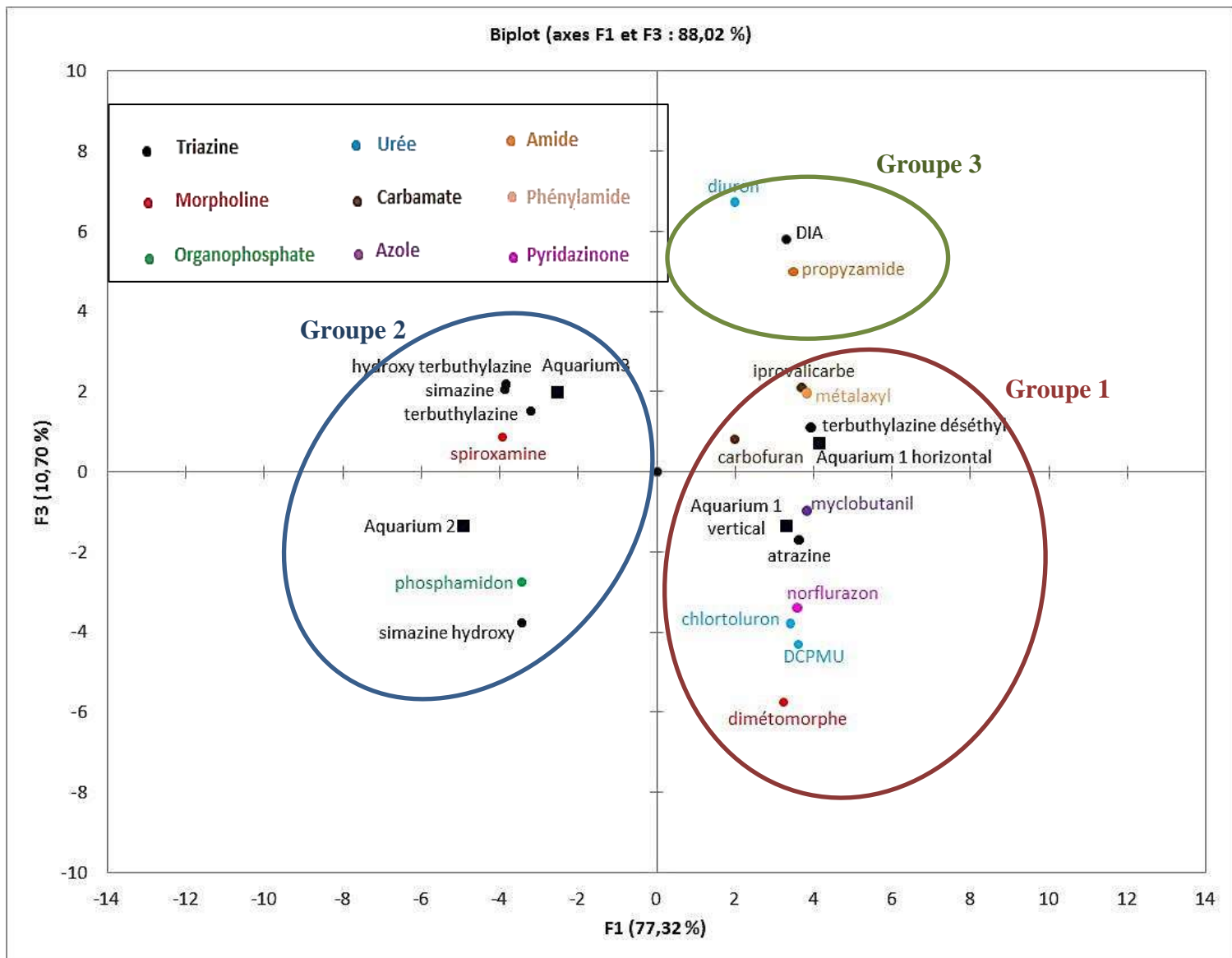


Figure 49 : ACP des accumulations des pesticides selon le type d'aquarium utilisé

Les points « aquarium 1 vertical », « aquarium 1 horizontal », « aquarium 2 » et « aquarium 3 » dans une moindre mesure sont proches de l'axe F1, ils sont donc bien représentés par cet axe. Le point « aquarium 3 » est le plus proche de l'axe F3. De ces observations, il est possible de conclure que les axes F1 et F3 représentent respectivement le type d'agitation adopté et le choix de la position du POCIS. Pour rappel, l'aquarium 1 est muni d'une pompe immergée où les POCIS sont disposés verticalement et horizontalement, l'aquarium 2 et 3 sont munis de pales avec respectivement des POCIS en position verticale (carrousel) et dans des holders. Les observations sur ces axes scindent les analytes en deux groupes : du côté négatif (système de pales) et du côté positif (système de pompe immergée) de l'axe F1.

L'observation de la distribution des molécules sur le plan a permis d'identifier 3 groupes distincts :

- Le groupe 1 : ce sont les molécules dont l'accumulation est favorisée par l'utilisation de la pompe immergée. Ce groupe est majoritaire ; il rassemble 10 des 19 molécules de l'ACP. Les familles de pesticides les plus représentées sont les triazines, les urées et les carbamates.
- Le groupe 2 : ce sont les molécules dont l'accumulation est favorisée par l'utilisation de pales. Ce groupe rassemble 6 des 19 molécules de l'ACP et est majoritairement constitué de triazines.
- Le groupe 3 : il présente des molécules isolées dans le plan ; cela indique que leur accumulation dans le POCIS ne semble pas être impactée par le type d'agitation employé. Deux molécules du groupe 2 (phosphamidon et hydroxy simazine) ont un comportement quasi similaire malgré une accumulation légèrement favorisée par l'utilisation de pales.

La liste des molécules - les 19 pesticides de l'ACP et ceux pour lesquels les profils d'accumulation présentent un effet retard ou un équilibre et dont le R_S a été estimé - pour chacun des comportements cités est donnée dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Classement des analytes étudiés selon leur capacité à s'accumuler dans les différents systèmes utilisés lors de la calibration

Accumulation favorisée par la pompe immergée	Accumulation favorisée par les pales	Accumulation équivalente pour chaque système d'agitation
Atrazine		
DEA	Hydroxy terbuthylazine	
Desmétryne	Hydroxy simazine	DIA
Chlortoluron	Simazine	Terbuthylazine
DCPMU	Terbuméton déséthyle	Terbuthylazine déséthyle
Métobromuron	Triadiménol	Diuron
Carbofuran	Hexaconazole	Prochloraze
Iprovalicarbe	Propiconazole	Tébuconazole
Pyrimicarbe	Tétraconazole	Fosthiazate
Flusilazole	Phosphamidon	Propyzamide
Myclobutanil	Spiroxamine	
Métalaxyl	Fénarimol	
Diméthomorphe		
Norflurazon		

Ainsi, l'accumulation des urées et des carbamates est favorisée par le système à pompe immergée. Les triazines sont partagées entre une accumulation favorisée par un système de pompe immergée et de pales. Le système de pales favorise quant à lui l'accumulation des azoles.

Une hypothèse avancée pour expliquer ces différences d'accumulation est que les comportements observés sont étroitement liés à l'hydrophobicité de la molécule prise en compte.

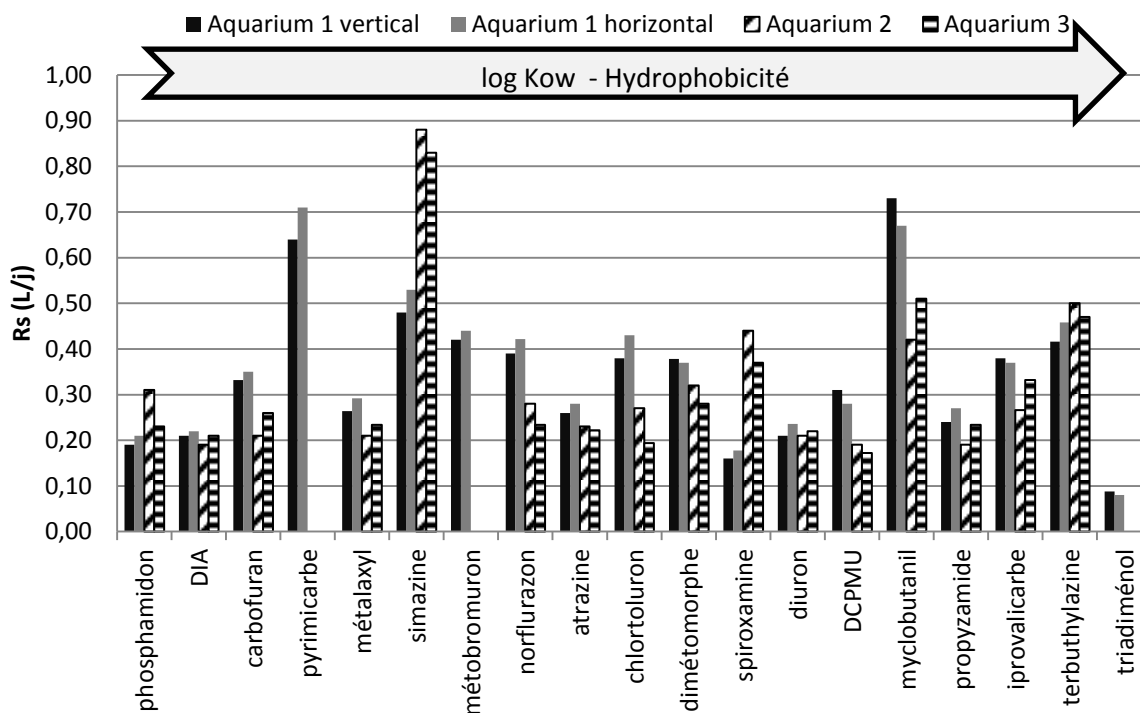


Figure 50 : Evolution du taux d'échantillonnage des analytes en fonction de leur $\log K_{ow}$

La Figure 50 étudie la relation entre hydrophobicité de la molécule ($\log K_{ow}$) et son taux d'échantillonnage observé. Les molécules sont rangées dans l'ordre croissant des $\log K_{ow}$. Les résultats n'ont pas permis d'établir une relation linéaire ou non linéaire des différences d'accumulation selon le $\log K_{ow}$. Cependant, pour chacune des familles de composés, l'accumulation des plus hydrophiles ($\log K_{ow}$ faibles) est favorisée par un système de pompe immergée. *A contrario*, pour les plus hydrophobes ($\log K_{ow}$ élevés), l'accumulation est favorisée par le système de pales.

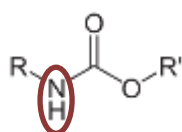
Pour comprendre ces différences d'accumulation, il faut se concentrer sur les mécanismes de transfert du milieu vers l'échantillonneur en considérant chaque phénomène qui peut le ralentir. L'impact des systèmes de mélange et de débit utilisé est relié à la traversée des différents compartiments du POCIS (chapitre 1 §2.2.2.2).

L'impact du débit sur l'accumulation peut varier selon l'hydrophobicité des composés (Vermeirssen et al., 2009).

Le système à pompe immergée apporte un débit plus élevé que les systèmes à pales. Le milieu de l'aquarium 1 est turbulent. Dans ces conditions hydrodynamiques, la couche limite d'eau s'affine ; le transfert de l'analyte à travers la couche limite de l'interface eau-membrane en est

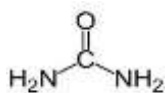
grandement facilité (Li et al., 2010). La diffusion dans la membrane est alors l'étape limitante du transfert d'analyte vers la phase réceptrice. Les molécules hydrophiles n'ayant pas d'affinité avec les membranes en polyéthersulfone, le transfert vers la phase réceptrice est rapide. L'accumulation des molécules hydrophiles est donc favorisée dans les milieux plus turbulents. C'est le cas ici des carbamates, des urées et de quelques triazines.

De plus, la structure des molécules de ces familles de pesticides est un facteur supplémentaire de favorisation de leur accumulation en milieu turbulent.



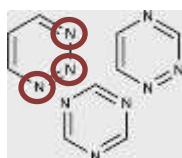
Carbamate

Les carbamates dont la structure générale est donnée ci-contre, possèdent un hydrogène lié à un atome très électronégatif (azote) et de ce fait sont susceptibles de former des liaisons hydrogène. Ces dernières augmentent la solubilité dans l'eau de la molécule (Lodish et al., 2005) et donc leur vitesse de transfert dans la couche limite eau. La rétention des molécules dans la phase Oasis HLB peut être due à des interactions polaires et apolaires (Brogat, 2014). Dans le cas des carbamates des interactions hydrophobes (interactions de Van-der-Waals) et des interactions polaires (liaisons hydrogène) avec la phase Oasis HLB sont possibles : la rétention et donc l'accumulation de ces composés est assurée et favorisée à forte agitation.



Groupe
urée

Les urées dont la structure comprend des groupements urées sont des composés dont la rétention sur la phase Oasis HLB ne sera assurée que par des interactions de Van-der-Waals. Leur accumulation est favorisée en milieu turbulent du fait de leur hydrophilie.



Isomères de
la triazine

Les triazines dont les structures des trois isomères sont données ci-contre, possèdent trois hydrogènes liés chacun à un atome très électronégatif (azote). Les liaisons hydrogène qu'elles peuvent établir leur assure une solubilité et donc une vitesse de transfert dans la couche limite eau élevée. De plus, leur structure hétérocycle aromatique favorise la création de liaisons covalentes π - π avec le polystyrène divinylbenzène de la phase Oasis HLB. L'accumulation des triazines, du fait de leur structure et de leur hydrophilie devrait en théorie être favorisée en milieu turbulent. En pratique ce n'est pas le cas puisque la simazine et quelques métabolites de triazines voient leur accumulation favorisée par l'utilisation de pales. D'autres facteurs entrent donc en jeu pour expliquer le comportement d'accumulation des analytes dans le POCIS

Dans les milieux faiblement agités (pales), l'épaisseur de la couche d'eau augmente et le transfert vers la membrane devient l'étape limitante pour les molécules hydrophiles. Les molécules hydrophobes atteignent plus facilement la membrane que les molécules hydrophiles du fait de leur affinité pour la membrane et finissent après une phase de latence par s'accumuler dans la phase réceptrice. Le comportement des molécules hydrophobes en milieu faiblement agité est relativement semblable à leur comportement en milieu turbulent car elles sont sous contrôle membranaire dans les deux cas. L'accumulation des composés hydrophobes devraient donc être peu impactée par le type d'agitation utilisé (Vrana et al., 2006 ; Belles, 2012).

Ainsi, la membrane semble jouer un rôle dans le comportement des molécules selon le type d'agitation appliqué.

Outre les propriétés même de la membrane (porosité, matériau la composant, charge), ce sont les propriétés physicochimiques des composés (charge, polarité, $\log K_{ow}$, solubilité dans l'eau, taille des molécules, encombrement stérique) qui régissent l'adsorption ou non des composés au sein de la membrane (Agenson et Urase, 2007). Le poids moléculaire donne une idée de la taille du pesticide mais la longueur et la largeur moléculaire sont des paramètres plus adaptés pour décrire les mécanismes de rétention dans la membrane (Agenson et al., 2003). Plus une molécule aura une taille importante plus elle sera retenue (du fait du seuil de coupure de la membrane lié à sa porosité). Ainsi, la taille plus importante des métabolites des triazines par rapport à leurs molécules mères et l'encombrement stérique plus important de ces métabolites et de la simazine pourraient mettre l'accumulation de ces molécules sous contrôle membranaire.

En milieu turbulent, la formation de biofilm est favorisée grâce à l'adhésion amplifiée des bactéries à condition que les forces de cisaillement n'appliquent pas une contrainte sur le biofilm (El Khatib, 2011). La présence de ce dernier a bien été constatée lors de la calibration dans l'aquarium 1 et dans une moindre mesure dans les autres aquariums. Ceci peut conduire à un colmatage de la membrane et ralentir le transfert des pesticides du milieu vers la phase réceptrice. Ainsi les molécules sous contrôle membranaire s'accumulent de manière moins importante en milieu turbulent et en présence de biofilm. De plus, des phénomènes d'adsorption des pesticides concernés sur le biofilm peuvent renforcer cette diminution de l'accumulation.

Ces observations montrent l'importance des conditions hydrodynamiques sur l'accumulation des composés au sein du POCIS. L'application de ce dernier dans les milieux naturels (où divers types d'écoulements peuvent être rencontrés) peut donc amener à des accumulations variables. L'estimation des concentrations dans l'eau devra donc être faite avec des taux d'échantillonnage adaptés si l'on veut éviter des sous ou surestimations. Ces R_S pourront être obtenus soit en conditions contrôlées au laboratoire (en essayant d'approcher au plus près les conditions du terrain) soit de manière idéale grâce à une calibration *in situ*.

1.2.2. Comportements des analytes dans les membranes

Afin d'étudier la répartition des composés étudiés dans les divers compartiments du POCIS, les membranes ont été extraites selon le protocole spécifié en chapitre 2 § 1.2.1.3.

Plusieurs comportements dans les membranes ont été constatés (Figure 51) :

- une accumulation linéaire,
- une accumulation curvilinéaire vers un équilibre,
- un équilibre rapide,
- une désorption.

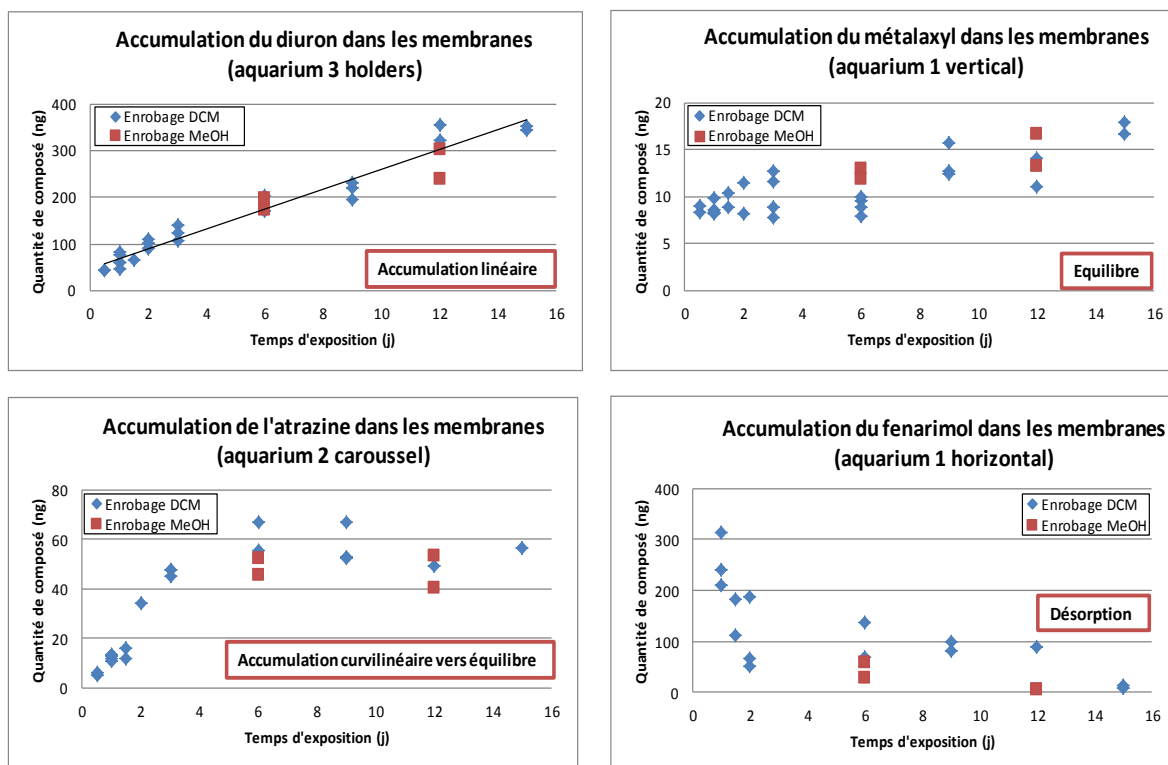


Figure 51 : Exemples de comportements des analytes dans les membranes pour la calibration CALIPEST

Certains analytes sont peu accumulés dans les membranes : fosthiazate (moins de 20 ng), phosphamidon (moins de 10 ng), hydroxy simazine (moins de 20 ng). Pour les autres analytes, trois groupes se détachent :

A - analytes peu accumulés (quantité inférieure à 80ng) : parmi lesquels une majorité de triazines, carbamates et organophosphorés ;

B - analytes moyennement accumulés (quantité comprise entre 80 et 250 ng) : parmi lesquels une majorité d'azoles et d'urées ;

C - analytes fortement accumulés (quantité supérieure à 250 ng) : où l'on retrouve des urées.

Les analytes ont été classés selon ces comportements dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Classement des analytes étudiés selon leur capacité à s'accumuler dans les membranes

Accumulation dans les membranes		
A	B	C
Carbofuran	Atrazine	
DEA	Chlortoluron	
Desmétryne	DCPMU	
Fosthiazate	Diméthomorphe	
Hydroxy terbuthylazine	Fénarimol	DIA
Iprovalicarbe	Flusilazole	Diuron
Métalaxyl	Myclobutanil	Hexaconazole
Phosphamidon	Norflurazon	Métobromuron
Pyrimicarbe	Propiconazole	Prochloraze
Hydroxy simazine	Propyzamide	
Spiroxamine	Simazine	
Terbuméton déséthyle	Tébuconazole	
Terbuthylazine	Tétraconazole	
Terbuthylazine déséthyle	Triadiménol	

La répartition de chacun des analytes entre la phase et les membranes en fonction du temps a été déterminée et l'exemple de l'aquarium 1 (vertical) est donné Figure 52.

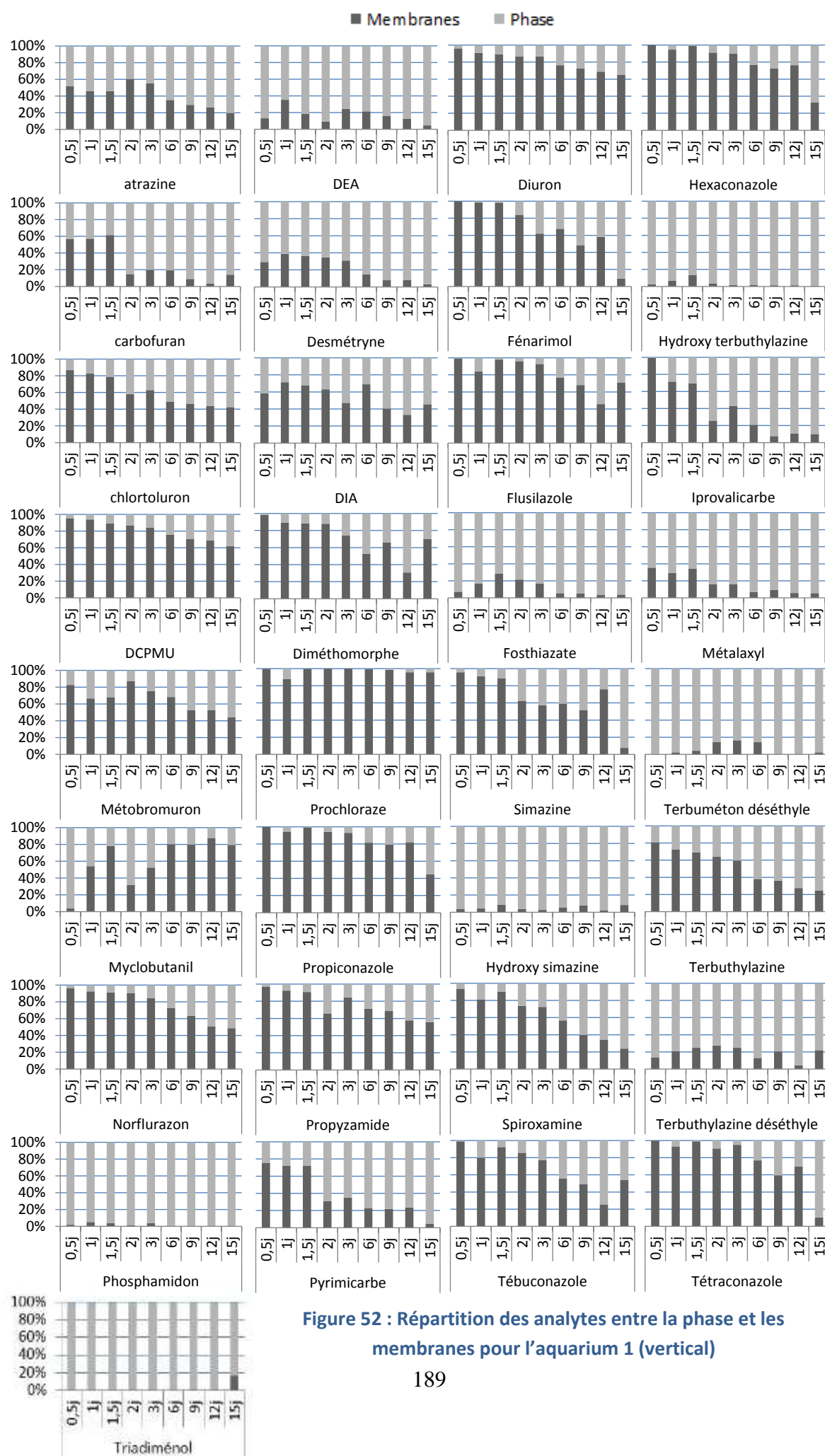


Figure 52 : Répartition des analytes entre la phase et les membranes pour l'aquarium 1 (vertical)

Pour accéder à un taux d'échantillonnage constant, la concentration dans les membranes doit évoluer jusqu'à atteindre un équilibre. Le temps nécessaire pour arriver à cela est variable et correspond à une période de latence.

On remarque que les composés hydrophobes et qui sont soumis à un effet retard lors de l'accumulation (azoles, desmétryne, fénarimol) sont présents dans la membrane à un niveau élevé souvent encore à plus de 50% après 6 jours d'exposition. L'exemple le plus éloquent est celui du prochloraze qui après 15 jours est encore présent à 96% dans les membranes. Le transfert des analytes à travers la membrane limite l'accumulation (Belles, 2012). On constate qu'en début d'exposition, les molécules sont présentes à taux constant dans la membrane avant de diminuer progressivement. Ce temps d'exposition où la tendance change correspond exactement au temps de latence (t_{lag}) déterminés précédemment.

On constate en revanche que certaines molécules, en particulier de nombreux métabolites de triazines, n'ont que peu ou pas d'affinité avec la membrane (hydroxy terbuthylazine, fosthiazate, métalaxyl, terbuméton déséthyle, hydroxy simazine, terbuthylazine déséthyle, phosphamidon, triadiménol). Ainsi, l'hypothèse précédemment avancée d'une accumulation sous contrôle membranaire pour les métabolites des triazines n'est pas vérifiée. L'accumulation moindre de ces molécules dans la phase en régime turbulent pourrait n'être due qu'à l'affinité des triazines pour le biofilm.

La Figure 53 montre les pourcentages d'analytes dans les membranes pour un temps d'exposition de 6 jours dans l'aquarium 1 vertical (pompe immergée) en fonction des log Kow (donc en fonction de l'hydrophobicité des analytes).

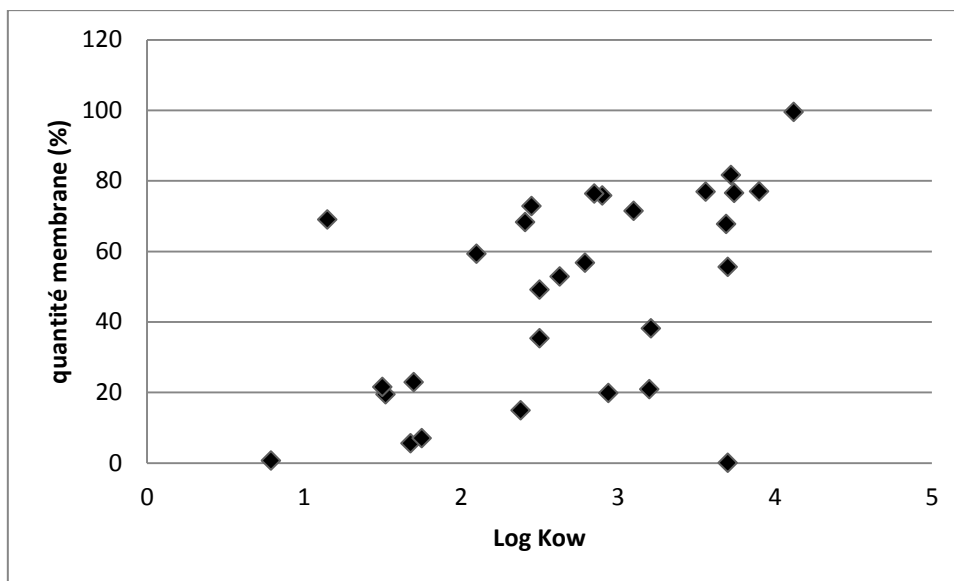


Figure 53 : Evolution du pourcentage d'analytes en fonction de leur log Kow

Les pourcentages de molécules dans les membranes ne sont pas corrélés avec l'hydrophobicité des molécules, ce qui avait déjà été suggéré pour quelques pesticides par Lissalde et ses collaborateurs (2014). Une certaine cohérence se dégage toutefois : de manière générale, les composés hydrophobes sont fortement retenus dans les membranes (comme le prochloraze qui possède un log Kow de 4,12 et est retrouvé à 99% dans les membranes) et les composés hydrophiles peu retenus (comme le phosphamidon avec un log Kow de 0,79 retrouvé à 1%). Mais ce n'est pas une règle générale ; en effet, le diuron (et ses métabolites) plutôt hydrophile s'accumule bien dans le POCIS et dans la membrane (Vermeirssen et al., 2012). Le triadiménol, hydrophobe (log Kow = 3,7) ne présente, quant à lui, pas d'affinité avec la membrane.

Comme pour la phase, l'accumulation dans les membranes a été liée aux caractéristiques des dispositifs mis en place. Quatre groupes ont été mis en évidence et sont présentés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Comportements d'accumulation des analytes dans les membranes en parallèle avec le type de dispositif utilisé

Quantité supérieure avec pompe immergée	Quantité équivalente dans les divers systèmes
	DEA
	Desmétryne
	DIA
	Hydroxy simazine
	Hydroxy terbuthylazine
	Terbuméton déséthyle
Atrazine	Terbuthylazine
Simazine	Terbuthylazine déséthyle
Prochloraze	Chlortoluron
Myclobutanil	DCPMU
Propiconazole	Diuron
Tétraconazole	Carbofuran
Métobromuron	Pyrimicarbe
Iprovalicarbe	Flusilazole
Norflurazon	Hexaconazole
Fénarimol	Tébuconazole
	Diméthomorphe
	Spiroxamine
	Propyzamide
	Métalaxyl
	Fosthiazate

Deux comportements d'accumulation des composés dans les membranes se détachent :

- l'accumulation dans les membranes en utilisant une pompe immergée est deux fois supérieure à celle observée en utilisant un système de pales ;
- l'accumulation dans les membranes est similaire quel que soit le système d'agitation employé : c'est le cas de la majorité des molécules étudiées.

Les pesticides dont l'accumulation dans les membranes est plus importante en milieu agité sont globalement les molécules les plus hydrophobes ($\log K_{ow} \geq 3$) excepté l'atrazine et la simazine plutôt hydrophiles. Comme spécifié précédemment, la turbulence peut amener à la

formation plus importante de biofilm. Or, les triazines sus-citées ont une forte affinité avec ce dernier. La quantité supérieure observée dans les membranes en milieu fortement agité peut ainsi provenir de l'extraction simultanée du biofilm à la surface des membranes lors de leur extraction.

Si les phénomènes de diffusion des analytes du milieu vers la phase réceptrice semblent étroitement liés à l'hydrophobicité des molécules ciblées, leur compréhension est encore difficile. Il faudrait ainsi mieux étudier le comportement des analytes lors de leur transfert dans les différents compartiments du POCIS en prenant en compte l'impact des paramètres environnementaux (en particulier l'impact du débit (Di Carro et al., 2014)) qui modifient le comportement des analytes dans le milieu.

1.2.3. Proposition de PRC et étude de leur comportement dans les POCIS

Comme déjà décrit dans le chapitre 1 §2.2.2.6, l'utilisation du PRC permet de corriger les taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire pour les applications terrain. Si les échanges sont isotropes, la désorption des PRC (comme l'accumulation des composés) suit une cinétique d'ordre un. Ainsi, la désorption du PRC est supposée proportionnelle à sa concentration dans le POCIS, d'où l'équation (1):

$$\frac{dC_{POCIS}}{dt} = -k_e C_{POCIS} \quad (1)$$

La solution de cette équation conduit à l'équation (2) où C_{POCIS} représente la concentration du PRC dans le POCIS après t jours d'exposition et $C_{0\ POCIS}$ la concentration initiale de PRC dans le POCIS. Le k_e est alors déterminé par régression linéaire.

$$\frac{C_{POCIS}}{C_{0\ POCIS}} = e^{-k_e t} \quad (2)$$

Les PRC testés comprennent des PRC pesticides, pharmaceutiques et bêtabloquants (chapitre 3 §1.2). La désorption de la DIA D5, de la caféine C13 et du salbutamol D3 a déjà été mise en évidence dans de nombreuses études (Mazzella et al., 2007 ; Belles, 2012 ; Fauvelle, 2012). Pour les autres composés, le choix a consisté à couvrir une large gamme de composés accumulés.

1.2.3.1. Détermination des constantes de désorption des composés

Pour les différents PRC testés, divers comportements ont été observés : des non désorption, des désorptions rapides et des désorptions progressives. La Figure 54 montre des exemples de ces comportements (l'axe vertical droit est un axe secondaire pour la DIA D5) : acébutolol (non désorption), cyromazine (désorption rapide), DIA D5 (désorption progressive).

Les composés qui n'ont pas montré de désorption sont les suivants : acébutolol, bisoprolol, isoproturon D6 (marqueur de non désorption), métoprolol et propranolol. Leurs quantités dans les POCIS en fonction du temps sont présentées Figure 55 .

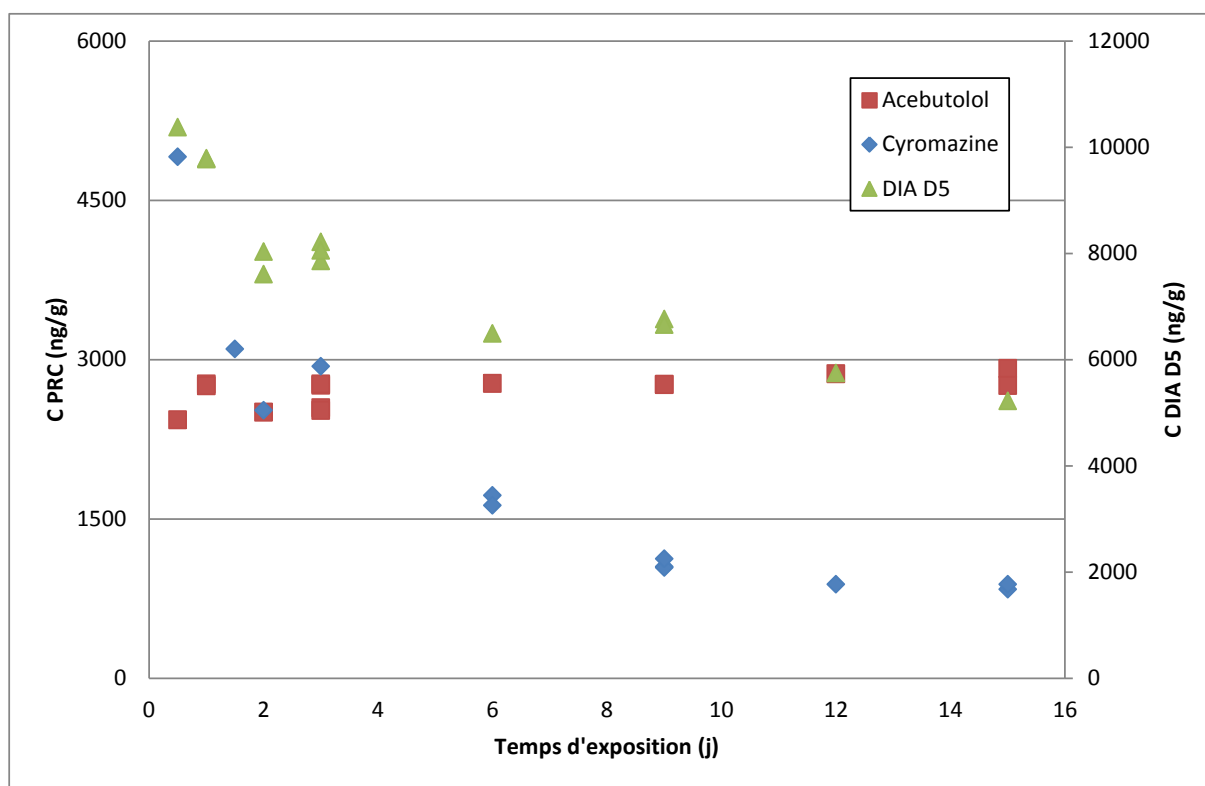


Figure 54 : Exemple de comportement de désorption des PRC observés lors de la calibration CALIPEST

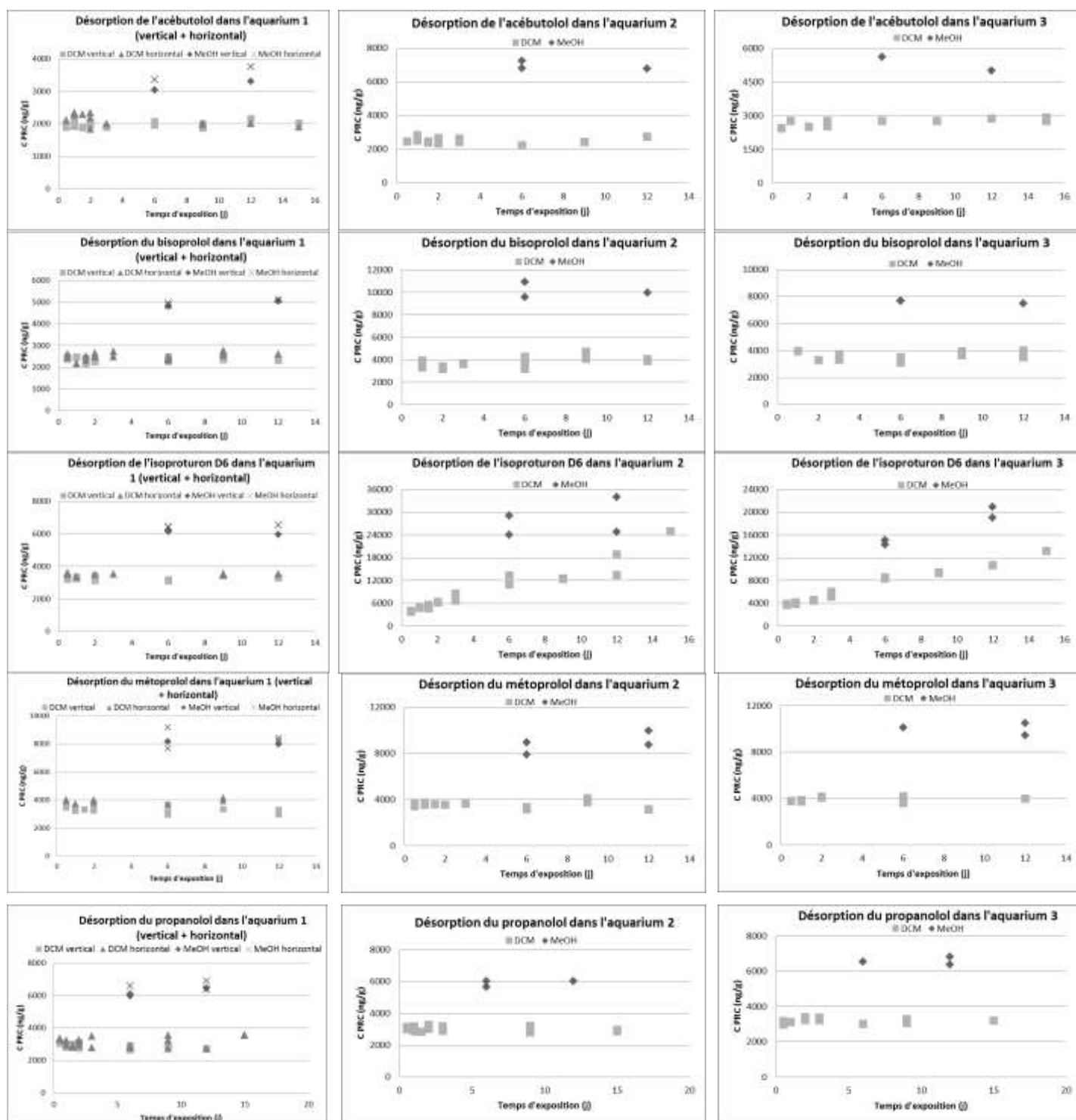


Figure 55 : Concentration dans les POCIS des composés ne présentant pas de désorption en fonction du temps

La plupart des bêtabloquants ne peuvent donc pas être utilisés en tant que PRC (à l'exception de l'aténolol, du salbutamol et du sotalol). Pour les autres PRC testés, leur k_e dans les différents systèmes est présenté dans le Tableau 26. On remarque que la constante de désorption des PRC marqués est jusqu'à deux fois plus élevée que celle des PRC non marqués dans l'aquarium 1 (en position verticale, on a par exemple des constantes de désorption pour le couple salbutamol/salbutamol D3 de $0,0250/0,0520j^{-1}$ et pour le couple sotalol/sotalol D7

de 0,0184/0,0264 j⁻¹). Une étude de Jacquet et ses collaborateurs (2012) montre le potentiel de l'utilisation de l'aténolol deutéré en tant que PRC ainsi que les mauvais candidats que constituent le métoprolol et le propranol deutérés. Les équivalents non marqués de ces composés montrent ici le même comportement.

Tableau 26 : Constantes de désorption des divers PRC de la calibration CALIPEST

Composé	Aquarium 1 vertical	Aquarium 1 horizontal	Aquarium 2	Aquarium 3
aténolol	0,0289	0,0312	0,0208	0,0233
caféine C13	0,0572	0,0571	0,0461	0,0411
cyromazine	0,3324	0,2048	0,1206	0,1112
DIA D5	0,0442	0,0499	0,0409	0,0409
salbutamol	0,0250	0,0330	0,0223	0,0312
salbutamol D3	0,0520	0,0492		0,0223
sotalol	0,0184	0,0165	0,0218	0,0220
sotalol D7	0,0264	0,0244	0,0146	0,0209

Une ACP a été réalisée pour montrer l'influence du type d'agitation sur la désorption des PRC (marqués et non marqués). La carte des variables (molécules) et des individus (aquariums) obtenue est la représentation sur un plan des tendances observées par chaque PRC (Figure 56).

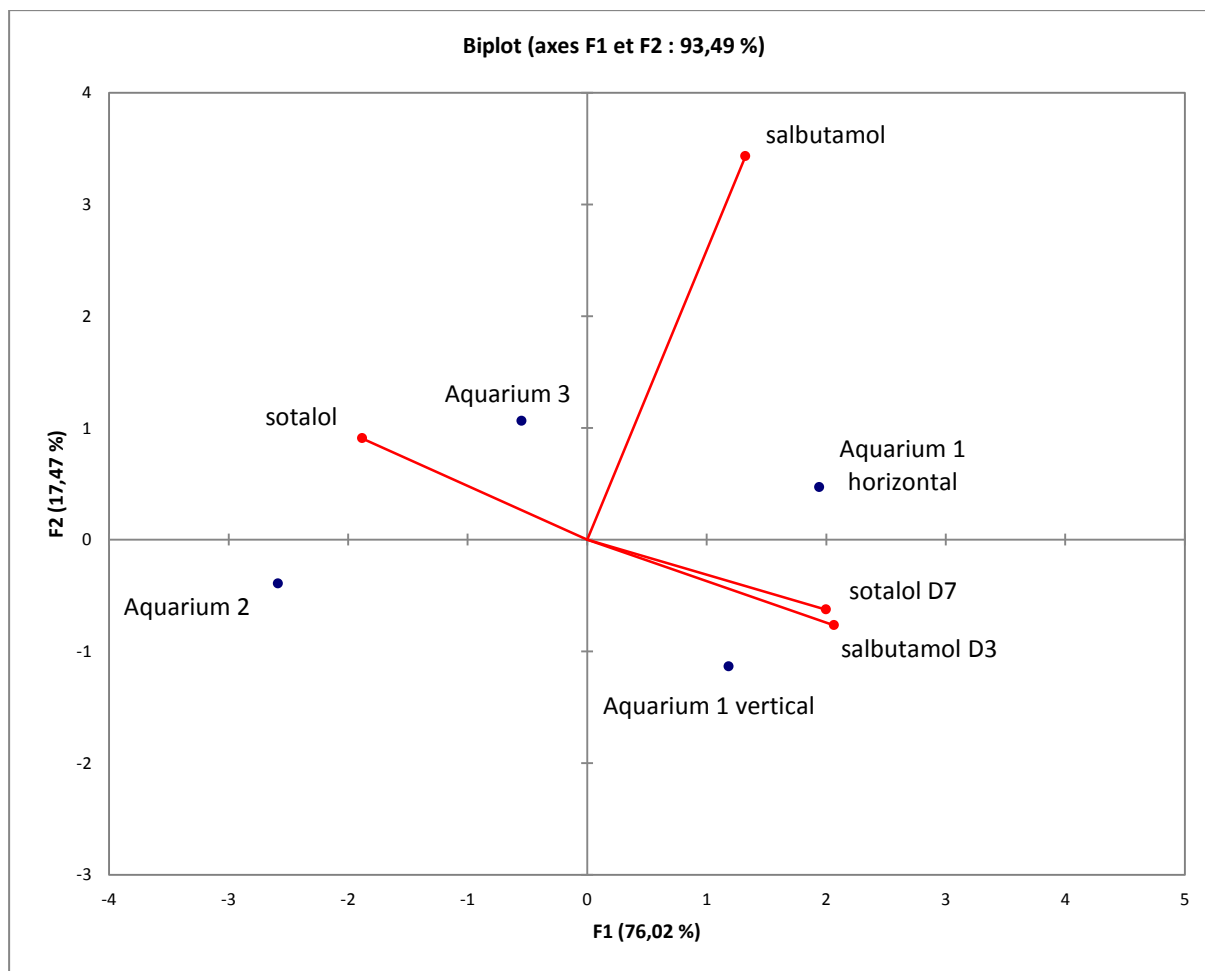


Figure 56 : ACP des désorptions des PRC marqués/non marqués selon les dispositifs utilisés

L'angle très fermé que forment les points « salbutamol D3 » et « sotalol D7 » indique que ces variables sont corrélées positivement entre elles. *A contrario*, l'angle quasi droit formé entre le point « salbutamol » et le groupe « sotalol D7 » - « salbutamol D3 » montre l'indépendance de ces variables entre elles. Il en est de même entre les points « salbutamol » et « sotalol ». L'opposition du point « sotalol » au groupe « salbutamol D3 »-« sotalol D7 » montre que les variables sont corrélées négativement.

L'axe principal F1 scinde les analytes en deux groupes : dans la partie gauche, les analytes dont la désorption est favorisée par l'utilisation des pales et dans la partie droite, ceux pour lesquels la désorption est favorisée par l'utilisation de la pompe immergée. On voit donc ici que la désorption des PRC marqués est favorisée avec un système à pompe immergée. En revanche, il n'y a pas de réelle tendance constatée pour les non marqués même s'il semble que la désorption soit légèrement meilleure avec un système de pales pour le sotalol.

Concernant la désorption dans les POCIS enrobés au méthanol ; les résultats obtenus sont indiqués à titre comparatif dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Constantes de désorption des différents PRC pour chaque type d'enrobage

	ke (j ⁻¹) aténolol	ke (j ⁻¹) caféine C13	ke (j ⁻¹) cyromazine	ke (j ⁻¹) DIA D5	ke (j ⁻¹) salbutamol	ke (j ⁻¹) salbutamol D3	ke (j ⁻¹) sotalol	ke (j ⁻¹) sotalol D7
Aquarium 1 vertical DCM	0,0289	0,0572	0,3324	0,0442	0,0250	0,0520	0,0184	0,0264
Aquarium 1 vertical MeOH	0,0121	0,0561	0,1744	0,0297	0,0250	0,1019	0,0189	0,0403
Aquarium 1 horizontal DCM	0,0312	0,0571	0,2048	0,0499	0,0330	0,0492	0,0165	0,0244
Aquarium 1 horizontal MeOH	0,0097	0,0524	0,1330	0,0492	0,0594	0,0953	0,0290	0,0370
Aquarium 2 DCM	0,0208	0,0461	0,1206	0,0409	0,0223		0,0218	0,0146
Aquarium 2 MeOH	0,0160	0,0310	0,0334	0,0283	0,0294		0,0159	0,0495
Aquarium 3 DCM	0,0233	0,0411	0,1112	0,0409	0,0312	0,0223	0,0220	0,0209
Aquarium 3 MeOH	0,0136	0,0360	0,0361	0,0347	0,0484	0,0693	0,0289	0,0492

Les PRC étudiés réagissent de manière différente au type de solvant d'enrobage. Si, certains d'entre eux désorbent de manière plus importante avec le méthanol (salbutamol, salbutamol D3, sotalol, sotalol D7), d'autres désorbent de manière plus importante avec le dichlorométhane (aténolol, cyromazine, caféine C13, DIA D5). La même observation concernant la DIA D5 avait été faite par Belles (2012). L'hypothèse avancée par Belles pour expliquer le phénomène est que les propriétés physico-chimiques du solvant d'enrobage sont impliquées dans la diffusion.

Le dichlorométhane, moins polaire et plus volumineux que le méthanol. (force éluante : 0,42 contre 0,99 ; diamètre moléculaire : 0,460nm contre 0,408nm)(Denis et al., 1997 ; Marcus, 1998), se diffuse plus difficilement dans les pores de la phase alors contaminée de manière plus « superficielle » en PRC : la désorption de ceux-ci n'en est donc que plus rapide.

Mais l'on constate bien ici que cela est molécule dépendant. Ainsi, les propriétés physico-chimiques des PRC et leurs interactions avec le solvant d'enrobage et la phase ont également un impact sur la désorption.

La phase Oasis HLB est constituée d'un monomère hydrophobe (le divinylbenzène) qui permet l'adsorption des molécules par interactions hydrophobes (interactions de Van der Waals) et, d'un monomère hydrophile (le N-vinylpyrrolidone) qui interagit avec les groupes fonctionnels polaires des molécules (liaisons hydrogène, interactions π - π , interactions dipôle-dipôle). Ainsi, l'utilisation d'un solvant peu polaire (comme le dichlorométhane) va rompre les forces qui lient les composés au divinylbenzène : les composés sont dissous dans le dichlorométhane et migrent avec lui. L'utilisation d'un solvant polaire comme le méthanol va rompre les liaisons des composés avec le N-vinylpyrrolidone : le méthanol cherche les mêmes sites d'adsorption que les molécules (qui sont alors déplacées). Donc, les PRC seront plus ou moins désorbés selon leur affinité avec la phase adsorbante.

Pour savoir si ces différences sont significatives, un test non paramétrique de Kruskal Wallis a été réalisé. Ce test permet de comparer si la différence des constantes de désorption des PRC est significative ou non. Les résultats du test sont donnés Figure 57

Test de Kruskal-Wallis :	
K (Valeur observée)	48,783
K (Valeur critique)	24,996
DDL	15
p-value (bilatérale)	< 0,0001
alpha	0,05
Une approximation a été utilisée pour calculer la p-value.	
Interprétation du test :	
H0 : Les échantillons proviennent de la même population.	
Ha : Les échantillons proviennent de populations différentes.	
Etant donné que la p-value calculée est inférieure au niveau de signification on doit rejeter l'hypothèse nulle H0, et retenir l'hypothèse alternative Ha.	
Le risque de rejeter l'hypothèse nulle H0 alors qu'elle est vraie est inférieur à 0,01%.	
Des ex-aequo ont été détectés et les corrections appropriées ont été appliquées.	

Figure 57 : Résultats du test de Kruskal Wallis réalisé sur les constantes de désorption des PRC lors de la calibration CALIPEST à l'aide du logiciel xlstat

La valeur p (c'est-à-dire la probabilité que le résultat obtenu soit dû au hasard et donc de rejeter à tort l'hypothèse nulle) indique que la probabilité de rejeter l'hypothèse nulle alors qu'elle serait vraie est inférieure à 0,01%. On peut donc rejeter aisément l'hypothèse nulle d'absence de différence significative entre les constantes de désorption des PRC.

Le Figure 58 donne les différences significatives par paires des constantes de désorption des PRC. On remarque que pour un même PRC, les différences des constantes de désorption avec enrobage méthanol ou dichlorométhane ne sont pas significatives.

Figure 58 : Différences significatives par paires des constantes de désorption des PRC

	ke DCM (j-1) aténolol	ke DCM (j-1) caféine C13	ke DCM (j-1) cyromazine	ke DCM (j-1) DIA D5	ke DCM (j-1) salbutamol	ke DCM (j-1) salbutamol D3	ke DCM (j-1) sotalol	ke DCM (j-1) sotalol D7	ke MeOH (j-1) aténolol	ke MeOH (j-1) caféine C13	ke MeOH (j-1) cyromazine	ke MeOH (j-1) DIA D5	ke MeOH (j-1) salbutamol	ke MeOH (j-1) salbutamol D3	ke MeOH (j-1) sotalol	ke MeOH (j-1) sotalol D7
ke DCM (j-1) aténolol	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
ke DCM (j-1) caféine C13	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
ke DCM (j-1) cyromazine	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
ke DCM (j-1) DIA D5	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
ke DCM (j-1) salbutamol	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
ke DCM (j-1) salbutamol D3	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
ke DCM (j-1) sotalol	Non	Non	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
ke DCM (j-1) sotalol D7	Non	Non	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
ke MeOH (j-1) aténolol	Non	Non	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Oui	Non	Non
ke MeOH (j-1) caféine C13	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
ke MeOH (j-1) cyromazine	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
ke MeOH (j-1) DIA D5	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
ke MeOH (j-1) salbutamol	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
ke MeOH (j-1) salbutamol D3	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
ke MeOH (j-1) sotalol	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
ke MeOH (j-1) sotalol D7	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non

1.2.3.2. Détermination du comportement des PRC dans les membranes

Comme pour les analytes étudiés, le suivi des quantités de PRC retrouvées dans les membranes a été effectué. Un seul type de comportement a été observé : les PRC, comme au sein de la phase, désorbent et atteignent rapidement un équilibre (au bout de deux jours au maximum). Une illustration de ce comportement est présentée Figure 59.

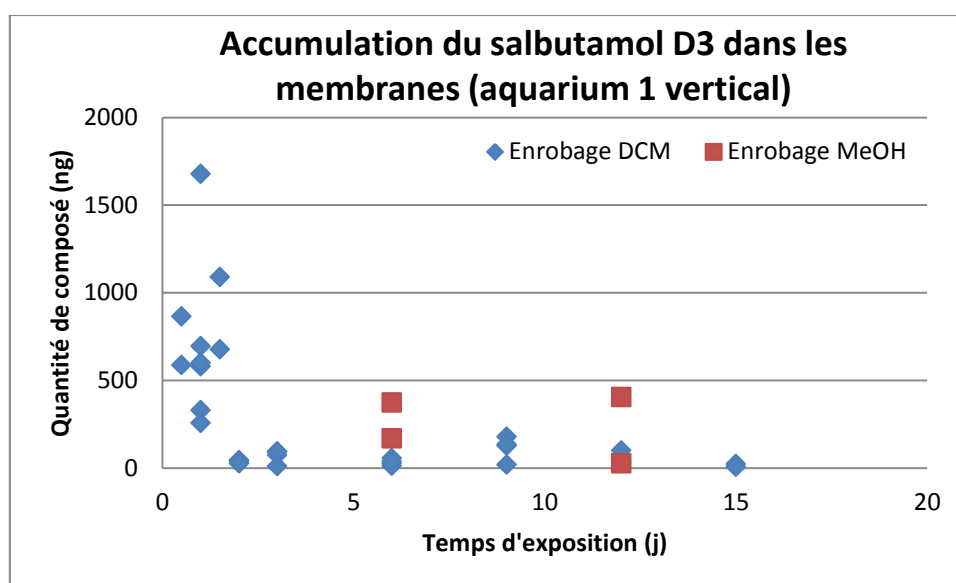


Figure 59 : Exemple de comportement d'un PRC dans les membranes POCIS

Ainsi au bout d'un maximum deux jours, la désorption au travers de la membrane n'est plus une étape limitante.

Les proportions de chacun des PRC entre membrane et phase en fonction du temps d'exposition sont données Figure 60 à titre d'exemple pour l'aquarium 1 (vertical). On constate que l'aténolol et la caféine C13 sont peu retenus dans les membranes. Pour toutes les autres molécules, on observe une cyclicité dans les quantités de PRC retrouvées dans les membranes. Les deux premiers jours, on observe une augmentation de la proportion en PRC puis le taux de PRC chute brutalement avant d'augmenter à nouveau jusqu'à 9 jours et de diminuer jusqu'à 15 jours. L'approche PRC est basée sur l'échange isotrope : la désorption du PRC doit donc suivre une loi équivalente à l'accumulation des composés cibles dans la phase. Ainsi, la quantité de PRC dans les membranes devrait atteindre un équilibre mais ce n'est pas le cas ici. La cyclicité observée peut être due à des échanges non isotropes (les molécules utilisées en tant que PRC ne sont peut-être pas adaptées) mais aussi à des effets de matrice qui conduiraient à la surestimation des concentrations en PRC dans les membranes (problème

analytique : coélution possible). De plus, le biofilm (qui aurait échappé au pré nettoyage avant extraction) sur les membranes a pu lui aussi être extrait et amener à une surestimation de la quantité de PRC dans les membranes.

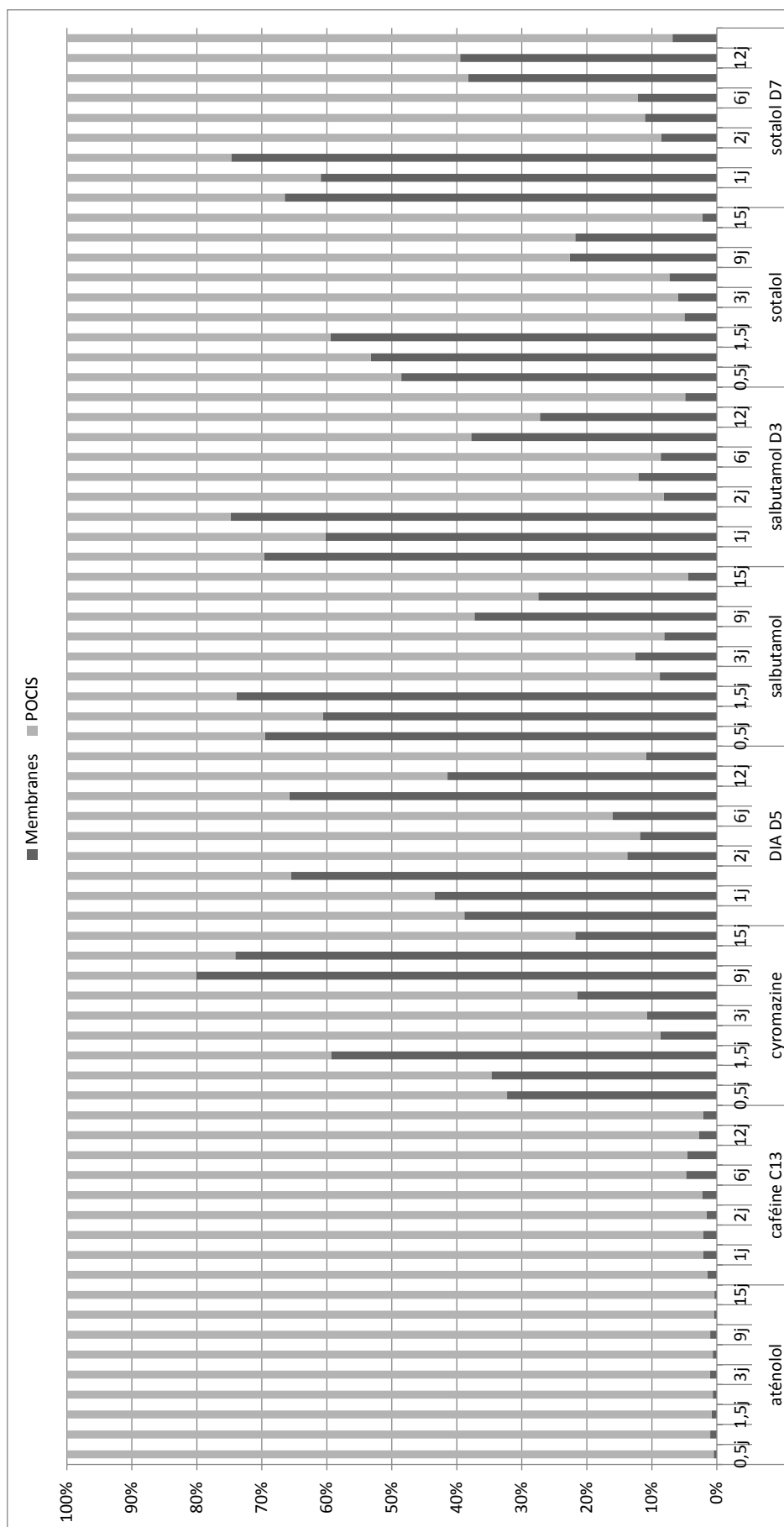


Figure 60 : Proportions des PRC entre les membranes et la phase POCIS pour l'aquarium 1 (vertical)

1.2.4. Conclusion sur la calibration CALIPEST

Cette calibration a permis de mettre plusieurs éléments en évidence et donne des pistes pour de futures études à mener.

Il n'y a pas d'influence significative du type de solvant d'enrobage de la phase et de la position du POCIS sur l'accumulation des analytes. Ainsi, lors de calibrations ultérieures, le choix du dispositif se portera sur le POCIS en position *holder* (puisque c'est le dispositif utilisé couramment sur le terrain) avec une phase enrobée au dichlorométhane (évite les problèmes d'activation de sites spécifiques de la phase Oasis HLB, facilite l'évaporation et est moins toxique que le méthanol).

L'importance du choix du type d'agitation utilisé a été démontrée. Il faut choisir une agitation au plus proche de celle rencontrée sur le terrain, c'est-à-dire une agitation modérée dans le cadre de ces travaux de thèse (dispositif de pales), pour avoir un taux d'échantillonnage au plus proche de celui que l'on obtiendrait *in situ* (et diminuer ainsi les biais dans les mesures de concentrations).

Le Tableau 28 dresse un récapitulatif des conditions optimales d'accumulation des différentes molécules pour une calibration utilisant des POCIS composés de membranes en polyéthersulfone et de phase adsorbante de type Oasis HLB. Les R_S optimaux correspondent aux moyennes des R_S obtenus pour le type d'agitation considéré. Il est considéré qu'un composé a une affinité pour les membranes PES lorsque leur pourcentage dans les membranes est supérieur à 50%. Les composés présentés en vert sont ceux dont l'accumulation est linéaire et pour lesquels les R_S sont fiables. Les composés en bleu ont une accumulation qui dévie légèrement de la linéarité et pour lesquels les R_S estimés sont plutôt fiables. Les composés en rouge présentent un effet retard dont le R_S estimé est peu représentatif de la réalité.

Tableau 28 : Synthèse des comportements et conditions optimales d'accumulation des molécules
cibles étudiées lors de la calibration CALIPEST

Famille chimique	Molécule	Type d'agitation pour accumulation optimale	Comportement d'accumulation	R _s optimal (L/j)	Affinité avec membrane PES	Voies d'optimisation
Triazines	atrazine	Pompe immergée	linéaire	0,27 (±0,01)	oui	changement de membrane
	DEA		équilibre	0,27 (±0,05)	non	diminution du temps d'exposition
	desmétryne		effet retard	3,31 (±0,37)	non	changement de membrane / phase
	hydroxy terbuthylazine	Pales	linéaire	0,69 (±0,04)	non	-
	simazine		linéaire	0,86 (±0,04)	oui	changement de membrane
	hydroxy simazine		léger curvilinéaire	0,38 (±0,11)	non	changement de membrane
	terbuméton déséthyle		effet retard	3,00 (±1,27)	non	changement de membrane / phase
Urées	terbuthylazine déséthyle	Pompe immergée / pales	linéaire	0,62 (±0,05)	non	-
	DIA		équilibre	0,30 (±0,03)	oui	changement de membrane / phase diminution du temps d'exposition
	terbuthylazine		léger effet retard	0,46 (±0,03)	oui	changement de membrane / phase
	chlortoluron	Pompe immergée	linéaire	0,41 (±0,04)	oui	changement de membrane
	DCPMU		léger effet retard	0,30 (±0,02)	oui	changement de membrane
	métobromuron		léger effet retard	0,43 (±0,01)	oui	changement de membrane
	diuron	Pompe immergée / pales	léger effet retard	0,22 (±0,01)	oui	changement de membrane
Carbamates	carbofuran	Pompe immergée	linéaire	0,34 (±0,01)	non	-
	iprovalicarbe		linéaire	0,38 (±0,01)	non	-
	pyrimicarbe		léger effet retard	0,68 (±0,05)	non	changement de membrane / phase
Azoles	flusilazole	Pompe immergée	effet retard	0,23 (±0,02)	oui	changement de membrane
	myclobutanil		léger effet retard	0,70 (±0,04)	oui	changement de membrane
	hexaconazole		effet retard	0,36 (±0,11)	oui	changement de membrane
	propiconazole	Pales	effet retard	0,98 (±0,11)	oui	changement de membrane
	tétraconazole		effet retard	0,56 (±0,08)	oui	changement de membrane
	triadiménol		effet retard	0,27 (±0,08)	non	changement de membrane / phase
	prochloraze		effet retard	0,08 (±0,03)	oui	changement de membrane
Morpholines	tébuconazole	Pompe immergée / pales	effet retard	0,47 (±0,07)	oui	changement de membrane
	diméthomorphe	Pompe immergée	effet retard	0,37 (±0,01)	oui	changement de membrane
	spiroxamine	Pales	léger effet retard	0,41 (±0,05)	oui	changement de membrane
	phosphamidon	Pales	léger effet retard	0,27 (±0,06)	non	changement de membrane / phase
	fosthiazate	Pompe immergée / pales	effet retard	0,36 (±0,06)	non	changement de membrane / phase
	propyzamide	Pompe immergée / pales	léger effet retard	0,23 (±0,03)	oui	changement de membrane
	métalaxyl	Pompe immergée	linéaire	0,28 (±0,02)	non	-
Phénylamide	norflurazon	Pompe immergée	léger effet retard	0,41 (±0,02)	oui	changement de membrane
Pyridazinone	fénarimol	Pales	effet retard	0,76 (±0,14)	oui	changement de membrane

L'étude de la désorption des PRC a été utile pour identifier les paramètres qui influent sur les taux d'échantillonnages des molécules cibles sur le terrain (à savoir les conditions hydrodynamiques). Ainsi, l'utilisation de l'approche PRC offre un potentiel d'amélioration non négligeable de l'utilisation quantitative du POCIS malgré le manque de connaissances concernant :

- les mécanismes de compétition vis-à-vis de l'adsorption qui peuvent se produire entre molécules cibles et PRC,
- les interactions entre PRC, analytes ciblés et membranes.

L'utilisation de PRC marqués sera préférée à celle de PRC non marqués puisque la désorption semble impactée selon le type d'agitation utilisé ; de plus, il est certain que les composés marqués ne peuvent pas être retrouvés naturellement.

L'analyse des membranes est intéressante à faire puisqu'il a été constaté que la quantité qu'elles accumulaient était, pour certains composés, non négligeable. En outre, leur extraction peut permettre d'approfondir les connaissances actuelles sur les phénomènes de transfert encore aujourd'hui peu documentés.

1.3. Calibration CALSECHÉ

Cet étalonnage a été fait dans le but de mesurer l'impact de l'assèchement sur l'accumulation des analytes dans le POCIS. En effet, sur les sites du projet Phyt'eau, les POCIS sont régulièrement soumis à des changements brutaux d'hydrodynamisme pouvant aller jusqu'à l'assèchement des POCIS à l'air libre ce qui pourrait poser plusieurs problèmes potentiels.

Le POCIS, exposé aux rayonnements UV, pourrait entraîner des phénomènes de photodégradation. En effet, si la photodégradation des pesticides a essentiellement lieu en milieu aqueux, elle peut aussi se faire en phase adsorbée (Calvet et al., 2005). En outre, sous l'effet de la chaleur, une vaporisation des pesticides peut avoir lieu et se répandre dans l'atmosphère (Doan Ngoc et al., 2015). L'accumulation dans les POCIS ne refléterait donc pas la réelle contamination des milieux dans ces cas de figure.

De plus, la question se pose de savoir si le POCIS après une phase d'accumulation puis d'assèchement est conservatif ou non : ce qui a été adsorbé va-t-il le rester ?

Les résultats obtenus pour cette calibration permettront aussi de comparer les taux d'échantillonnage obtenus lors des calibrations en laboratoire.

Pour procéder à cette étude, un aquarium de 50L rempli d'eau du robinet a été dopé par une solution de pesticides dans le méthanol à $0,42\mu\text{g.g}^{-1}$ (au total, en fin d'exposition, l'aquarium contient 0,06% de méthanol) pour atteindre une concentration nominale de 100ng/L. L'aquarium a été muni de deux pales d'agitation réglées à 45 rpm. Les POCIS ont été placés en position *holders*. Le dispositif complet est présenté Figure 61.



Figure 61 : Dispositif de calibration CALSECHE

1.3.1. Cinétique d'accumulation des composés dans les POCIS

L'accumulation de 30 molécules (molécules Phyt'eau, métolachlore et ses métabolites) et la désorption de trois PRC (caféine C13, DIA D5, salbutamol D3) ont été étudiées lors de cet étalonnage.

40 POCIS au total ont été exposés dans l'aquarium. Des prélèvements d'eau de 150 mL ont été faits chaque jour pour suivre la concentration en pesticides dans l'aquarium d'exposition. La fréquence de prélèvement des POCIS est donnée Figure 62. Les POCIS prélevés ont été remplacés. Pour mimer un assèchement, des POCIS (en duplicats) ont été sortis de l'eau (après 3 et 6 jours d'accumulation) pour être déposés hors aquarium pour des temps d'assèchement de 1, 3, 6 et 9 jours avant leur remise en eau. Ces prélèvements et remise en eau de POCIS ont été suivis par des POCIS témoins. Le plan d'échantillonnage détaillé est présenté en Annexe IX.

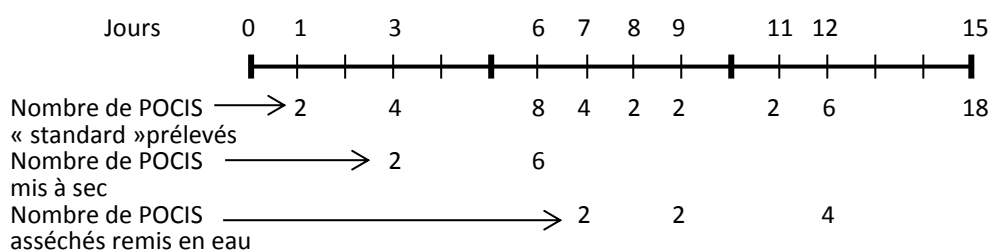


Figure 62 : Fréquence de prélèvements lors de la calibration CALSECHE

Dans un premier temps, il a fallu déterminer les concentrations dans les eaux d'aquarium prélevées lors de la calibration. Pour cela, deux méthodes ont été utilisées : la SPE et la SBSE. La SBSE a été utilisée pour la détermination des concentrations en flusilazole, hexaconazole, tébuconazole, tétraconazole et triadiménol du fait de mauvais rendements en SPE lors de la calibration CALIPEST pour le triadiménol en particulier. Les autres molécules concernées par la SBSE donnaient des rendements acceptables mais la SPE sur la calibration CALSECHE a montré des résultats avec des coefficients de variation élevés (Tableau 29). Il a donc été décidé de suivre leur concentration par la technique de la SBSE.

Tableau 29 : Rendements d'extraction des eaux obtenus par SPE lors de la calibration CALSECHE (n=2)

Rendement d'extraction des eaux % (RSD)	
flusilazole	109,1 (29,6)
hexaconazole	100,6 (22,7)
tébuconazole	110,6 (24,4)
tétraconazole	89,0 (17,4)

De la même manière que pour la première calibration effectuée, les taux d'échantillonnage des pesticides étudiés ont été calculés et sont indiqués dans le Tableau 30. Les taux d'échantillonnage pour la desmétryne, l' hydroxy simazine et le terbuméton déséthyle ont été calculés à partir de concentrations corrigées par le rendement.

Tableau 30 : Comportement d'accumulation et taux d'échantillonnage calculés pour les molécules CALSECHE

Composé	Accumulation	R _s (L/j)
atrazine	linéaire	0,20
chlortoluron	linéaire	0,26
DCPMU	léger lag	0,10
DEA	linéaire	0,16
desmétryne	équilibre	-
DIA	linéaire	0,19
diméthomorphe	léger lag	0,30
diuron	léger lag	0,12
flusilazole	lag	-
hexaconazole	léger lag	0,20
hydroxy terbuthylazine	début d'équilibre	0,38
iprovalicarbe	linéaire	0,24
métalaxyl	linéaire	0,21
métobromuron	léger lag	0,15
S métolachlore	début d'équilibre	0,21
métolachlore ESA	équilibre	-
métolachlore OA	linéaire	0,20
myclobutanil	linéaire	0,29
norflurazon	linéaire	0,16
propiconazole	lag	-
propyzamide	linéaire	0,17
simazine	linéaire	0,16
hydroxy simazine	linéaire	0,23
spiroxamine	linéaire	0,29
tébuconazole	lag	-
terbuméton déséthyle	linéaire	0,29
terbuthylazine	linéaire	0,20
terbuthylazine déséthyle	linéaire	0,21
tétraconazole	lag	-
triadiménol	linéaire	0,39

Deux comportements d'accumulation ont donc été observés : linéaire et effet retard. Des exemples sont présentés Figure 63. Les profils d'accumulation de chacun des analytes sont présentés en Annexe XI. Les accumulations des molécules dans les POCIS mis à sec (points rouges sur les profils d'accumulation) sont représentées en considérant que le POCIS est conservatif : les POCIS mis à sec pendant 1, 3, 6 et 9 jours sur une période d'expérimentation de 15 jours accumuleraient donc sur des périodes d'exposition effectives de respectivement 14, 12, 9 et 6 jours.

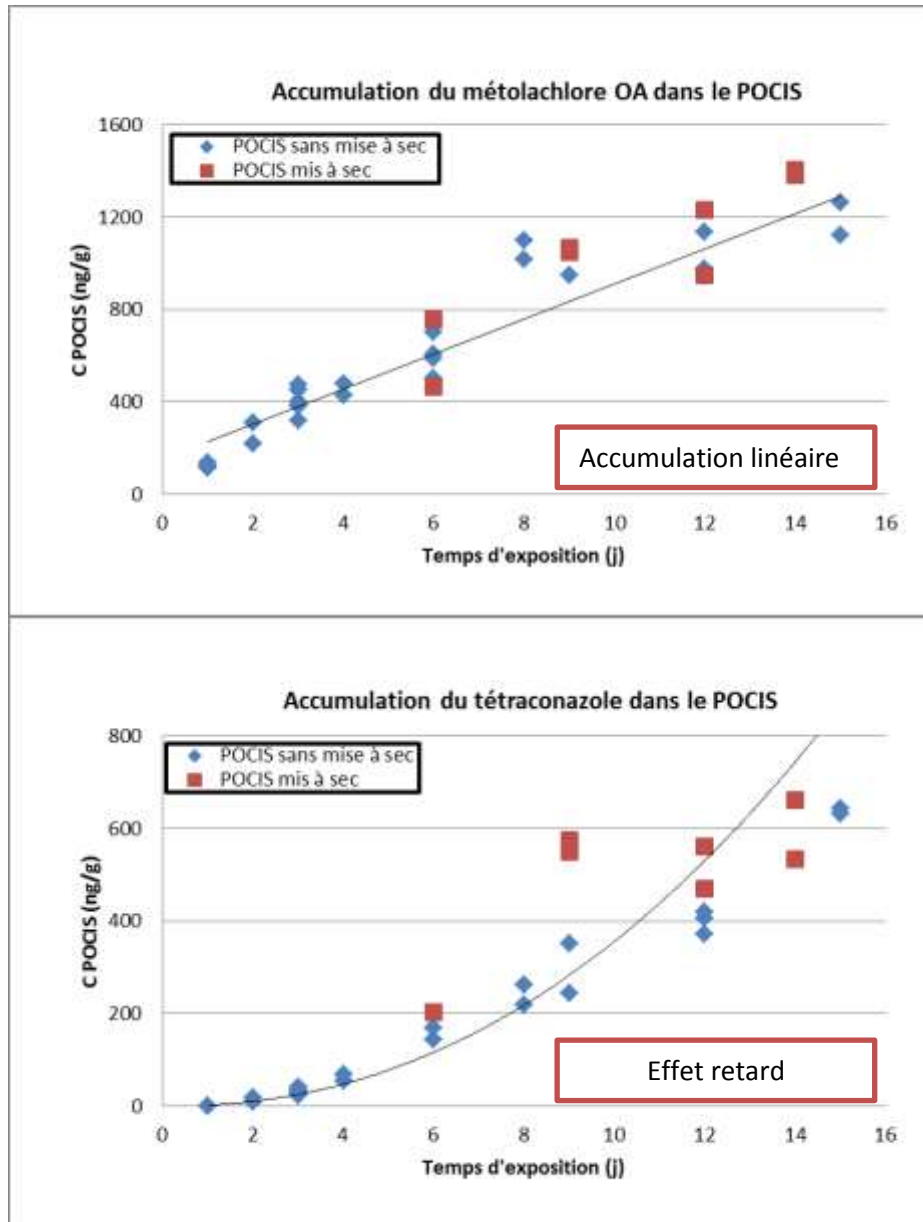


Figure 63 : Exemples de comportements d'accumulation de la calibration CALSECHE

Comme lors du premier étalonnage en laboratoire, des effets retards sont observables pour toutes les azoles.

Le temps de demi-équilibre ($t_{1/2}$) estimé pour chaque composé, c'est-à-dire le temps nécessaire pour atteindre la moitié de la concentration à l'équilibre, représente la frontière entre régime intégratif et régime pseudo-linéaire. Il est calculé selon l'équation suivante :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_e}$$

Ainsi donc, après avoir effectué une régression non linéaire via le logiciel xlstat, les coefficients de partage entre échantillonneur et eau K_{SW} et les constantes de désorption k_e des analytes étudiés ont été déterminées et ont permis d'obtenir les $t_{1/2}$ présentés Tableau 31.

Tableau 31 : Coefficients de partage échantillonneur/eau et temps de demi-équilibre calculés pour les POCIS de la calibration CALSECHE

	$t_{1/2}$ en jours	K_{SW} en L/g (RSD)	Log K_{ow}
atrazine	16	28,7 (3,5)	2,50
chlortoluron	253	481,1 (5,3)	2,50
DCPMU	700	498,3 (4,7)	2,90
DEA	301	346,6 (3,7)	1,50
desmétryne	12	21,0 (3,9)	2,38
DIA	330	452,9(1,0)	1,15
diméthomorphe	330	397,2 (12,3)	2,63
diuron	976	876,1 (6,5)	2,85
flusilazole	2236	2276,2 (8,1)	3,74
hexaconazole	1019	1569,3 (7,9)	3,90
hydroxy terbuthylazine	43	129,0 (7,3)	-
iprovalicarbe	43	48,4 (5,4)	3,20
métalaxyl	9	20,9 (4,1)	1,75
métobromuron	976	1074,9 (4,3)	2,41
S métolachlore	14	27,9 (3,2)	3,05
métolachlore ESA	1	2,6 (6,5)	0,60
métolachlore OA	7	16,5 (6,3)	2,00
myclobutanil	700	1428,1 (10,0)	2,94
norflurazon	3151	3862,8 (5,2)	2,45
propiconazole	17329	26217,7 (5,0)	3,72
propyzamide	4077	4962,6 (6,3)	3,10
simazine	9	16,0 (4,3)	2,10
hydroxy simazine	231	384,4 (5,8)	-
spiroxamine	45	103,0 (8,3)	2,79
tébuconazole	13863	39557,1 (6,8)	3,70
terbuméton déséthyle	13	37,1 (5,9)	-
terbuthylazine	25	42,3 (5,8)	3,21
terbuthylazine déséthyle	10	21,1 (2,3)	-
tétraconazole	1415	1025,0 (8,4)	3,56
triadiménol	330	974,0 (12,1)	3,70

Ces résultats montrent que les triazines et les organochlorés sont les molécules qui atteignent l'équilibre le plus rapidement tandis que les urées et les azoles arrivent très lentement à l'équilibre. Concernant les K_{SW} , on observe que les triazines et les organochlorés ont les plus faibles K_{SW} alors que les urées et les azoles ont les plus élevés. Ainsi, si l'on met en parallèle

le comportement d'accumulation des composés et les $t_{1/2}$ et K_{sw} , il est constaté que les molécules accumulées linéairement atteignent plus vite l'équilibre et ont un K_{sw} plus faible que les molécules ayant un effet retard.

Sur les sites Phyt'eau, les POCIS sont laissés pour une période d'un mois. On remarque que les pesticides avec un $t_{1/2} > 30$ jours ont un $\log K_{ow}$ moyen de 3 ($\pm 0,8$) alors que les analytes avec $t_{1/2} < 30$ jours ont un $\log K_{ow}$ moyen de 2,5 ($\pm 0,6$). Le temps de demi-équilibre est un paramètre important pour décider du temps d'exposition optimal du POCIS sur le terrain. Ainsi, pour un temps d'exposition de 30 jours, la concentration dans l'eau pourra facilement être calculée pour les composés avec un $t_{1/2} > 30$ jours puisque leur accumulation est linéaire. Pour les autres composés, les temps d'exposition ne devraient pas excéder leur $t_{1/2}$ pour éviter tout biais dans la détermination de leur teneur dans l'eau. Il est donc nécessaire de faire des compromis pour induire le minimum d'erreur possible sachant que d'autres critères peuvent amener des incertitudes. Pour savoir si l'assèchement est un de ces critères, l'étude de l'accumulation dans les POCIS lors de période d'assèchement a été faite.

De plus, l'approche PRC a été étudiée dans ces conditions d'assèchement pour savoir si elle était adaptée pour corriger le biais induit par ces conditions extrêmes d'exposition.

Comme spécifié précédemment, pour représenter graphiquement l'accumulation dans les POCIS mis à sec, le temps d'exposition qui a été considéré est uniquement celui où le POCIS était effectivement immergé dans l'eau de l'aquarium. C'est-à-dire que pour 1, 3, 6 et 9 jours de mise à sec, il a été considéré que les POCIS avaient accumulé normalement sur les périodes où ils étaient en eau soit respectivement sur 14, 12, 9 et 6 jours.

Les accumulations observées ont été comparées à celles des POCIS toujours en eau pour un temps d'exposition théoriquement identique ; à l'exception des accumulations des POCIS mis à sec pendant un jour car aucun équivalent de POCIS toujours immergé n'est disponible.

Le Tableau 32 présente les moyennes des concentrations en analytes dans les POCIS pour ces différents temps d'exposition classés par ordre croissant.

Tableau 32 : Moyenne des concentrations en analytes dans les POCIS soumis à assèchement et leur équivalent toujours en eau

	6 jours	sec 9 jours	9 jours	sec 6 jours	12 jours	sec 3 jours
atrazine	515	449	820	1020	886	1002
chlortoluron	529	455	875	1229	1026	1180
DCPMU	170	207	297	549	351	467
DEA	404	262	589	460	683	816
desmétryne	524	345	836	853	914	926
DIA	524	381	742	1020	963	934
diméthomorphe	754	818	1368	2461	1780	2942
diuron	209	235	338	694	470	629
flusilazole	168	310	426	989	618	958
hexaconazole	456	529	817	1577	1107	1455
hydroxy terbuthylazine	1234	929	1946	2315	2653	2777
iprovalicarbe	538	411	740	1153	980	1204
métalaxyl	630	701	853	1153	1022	1169
métobromuron	221	263	352	749	480	663
S métolachlore	595	512	937	1148	1004	1138
métolachlore ESA	133	192	252	140	194	149
métolachlore OA	601	611	951	1059	1006	1091
myclobutanil	649	675	1113	1863	1446	1877
norflurazon	443	397	736	1046	886	1033
propiconazole	396	507	627	1720	1078	1624
propyzamide	387	363	653	946	731	900
simazine	549	627	823	959	803	964
hydroxy simazine	865	595	1187	1522	1465	1386
spiroxamine	553	352	958	760	1024	983
tébuconazole	534	654	1232	2120	1404	1714
terbuméton déséthyle	1009	691	1486	1571	1966	1902
terbuthylazine	460	407	750	954	827	942
terbuthylazine déséthyle	700	596	1074	1217	1121	1492
tétraconazole	246	318	469	885	628	811
triadiménol	1409	1079	2137	3070	2290	2891

On remarque que pour la majorité des molécules, les concentrations dans le POCIS sont très proches qu'il y ait eu assèchement ou non. Si on prend l'exemple du S-métolachlore, la moyenne des concentrations pour un temps d'exposition de 6 jours et une mise à sec de 9 jours est de 554 (± 41) ng/g ; pour un temps d'exposition de 9 jours et une mise à sec de 6 jours, elle est de 1043 (± 105) ng/g et pour un temps d'exposition de 12 jours et une mise à sec de 3 jours, elle est de 1071(± 105) ng/g. Mais l'impact de l'assèchement semble être molécule dépendant car de fortes disparités apparaissent ; la quantité de flusilazole est par exemple

presque doublée dans les POCIS mis à sec. Ce phénomène est observable pour toutes les azoles (hexaconazole, myclobutanil, propiconazole, tébuconazole, tétraconazole) et urées (chlortoluron, DCPMU, diuron, métobromuron) étudiées.

Pour savoir si les différences observées sont significatives, un test non paramétrique de Kruskal Wallis a été réalisé. Ce test permet de comparer si la différence entre les accumulations dans les POCIS toujours en eau et les POCIS mis à sec est significative ou non. Les résultats du test sont donnés Figure 64.

Test de Kruskal-Wallis :

K (Valeur observée)	68,280
K (Valeur critique)	11,070
DDL	5
p-value (bilatérale)	< 0,0001
alpha	0,05

Une approximation a été utilisée pour calculer la p-value.

Interprétation du test :

H0 : Les échantillons proviennent de la même population.

Ha : Les échantillons proviennent de populations différentes.

Etant donné que la p-value calculée est inférieure au niveau de signification $\alpha=0,05$, on doit rejeter l'hypothèse nulle H0, et retenir l'hypothèse alternative Ha.

Le risque de rejeter l'hypothèse nulle H0 alors qu'elle est vraie est inférieur à 0,01%.

Figure 64 : Résultats du test de Kruskal Wallis réalisé sur les accumulations dans les POCIS toujours en eau et mis à sec lors de la calibration CALSECHE à l'aide du logiciel xlstat

La valeur p indique que la probabilité de rejeter l'hypothèse nulle alors qu'elle serait vraie est inférieure à 0,01%. On peut donc rejeter aisément l'hypothèse nulle d'absence de différence significative entre les accumulations obtenues pour des POCIS mis à sec et toujours en eau.

Le Tableau 33 donne les différences significatives par paires des accumulations dans les POCIS mis à sec et toujours en eau. On remarque que pour les paires « 6 jours – sec 9 jours », « 9 jours – sec 6 jours » et « 12 jours – sec 3 jours », les différences observées ne sont pas significatives. Le POCIS semble donc bien être conservatif.

Tableau 33 : Différences significatives par paires des constantes de désorption des PRC

	6 jours	sec 9 jours	9 jours	sec 6 jours	12 jours	sec 3 jours
6 jours	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui
sec 9 jours	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Oui
9 jours	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
sec 6 jours	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non
12 jours	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non
sec 3 jours	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non

1.3.2. Comportement des analytes dans les membranes

Divers types de comportements ont été observés et quelques exemples en sont montrés Figure 65 :

- accumulation linéaire ;
- accumulation linéaire ou curvilinéaire vers équilibre ;
- équilibre atteint rapidement.

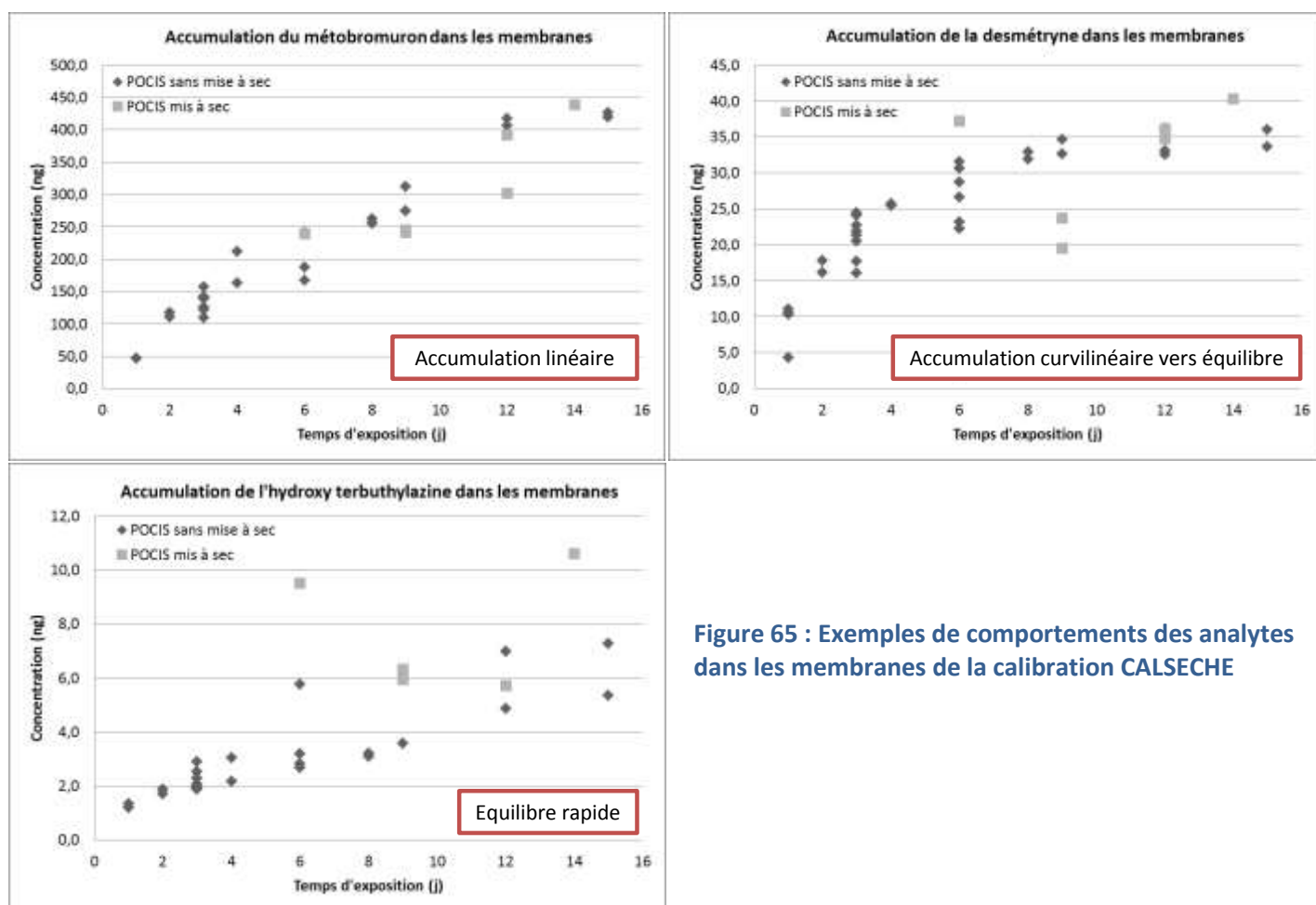


Figure 65 : Exemples de comportements des analytes dans les membranes de la calibration CALSECHE

Comme lors de la première calibration, les accumulations constatées dans les membranes ont pu être classées en trois groupes :

A - molécules faiblement retenues dans les membranes (en quantité inférieure à 80 ng) parmi lesquelles une majorité de triazines ;

B - molécules retenues entre 80 et 250 ng dans les membranes : une majorité d'azoles ;

C - molécules fortement retenues (de 250 à 600 ng) : une majorité d'urées.

Les analytes ont été classés selon ces comportements dans le Tableau 34 .

Tableau 34 : Classement des analytes étudiés selon leur capacité à s'accumuler dans les membranes

Accumulation dans les membranes		
A	B	C
Hydroxy terbuthylazine		
Métalaxyl	Atrazine	
Hydroxy simazine	Flusilazole	Chlortoluron
DEA	Hexaconazole	DCPMU
Desmétryne	Myclobutanil	DIA
Iprovalicarbe	Propiconazole	Diméthomorphe
Simazine	Propyzamide	Diuron
Spiroxamine	Tébuconazole	Métobromuron
Terbuméton déséthyle	Terbuthylazine	Norflurazon
Tétraconazole	Terbuthylazine déséthyle	
Triadiménol		

Les mêmes observations avaient été faites dans le chapitre 3 § 1.2.2. Les résultats de la première calibration pour le comportement des analytes dans les membranes sont donc confirmés.

La répartition de chacun des analytes entre la phase et les membranes en fonction du temps est donnée Figure 66.

On retrouve comme lors de la calibration CALIPEST des profils de répartition avec une diminution progressive de la quantité de composé présent dans la membrane jusqu'à atteindre un équilibre. Ici encore, une majorité des métabolites des triazines est peu accumulée dans les

membranes (sauf la DIA et la terbuthylazine déséthyle retrouvées respectivement à plus de 40% et 20% dans les membranes après 15 jours d'exposition).

On constate que les composés hydrophobes et qui sont soumis à un effet retard lors de l'accumulation (comme les azoles) sont présents dans la membrane à un niveau élevé souvent encore à plus de 50% après 6 jours d'exposition. Les urées sont également fortement retrouvées dans les membranes.

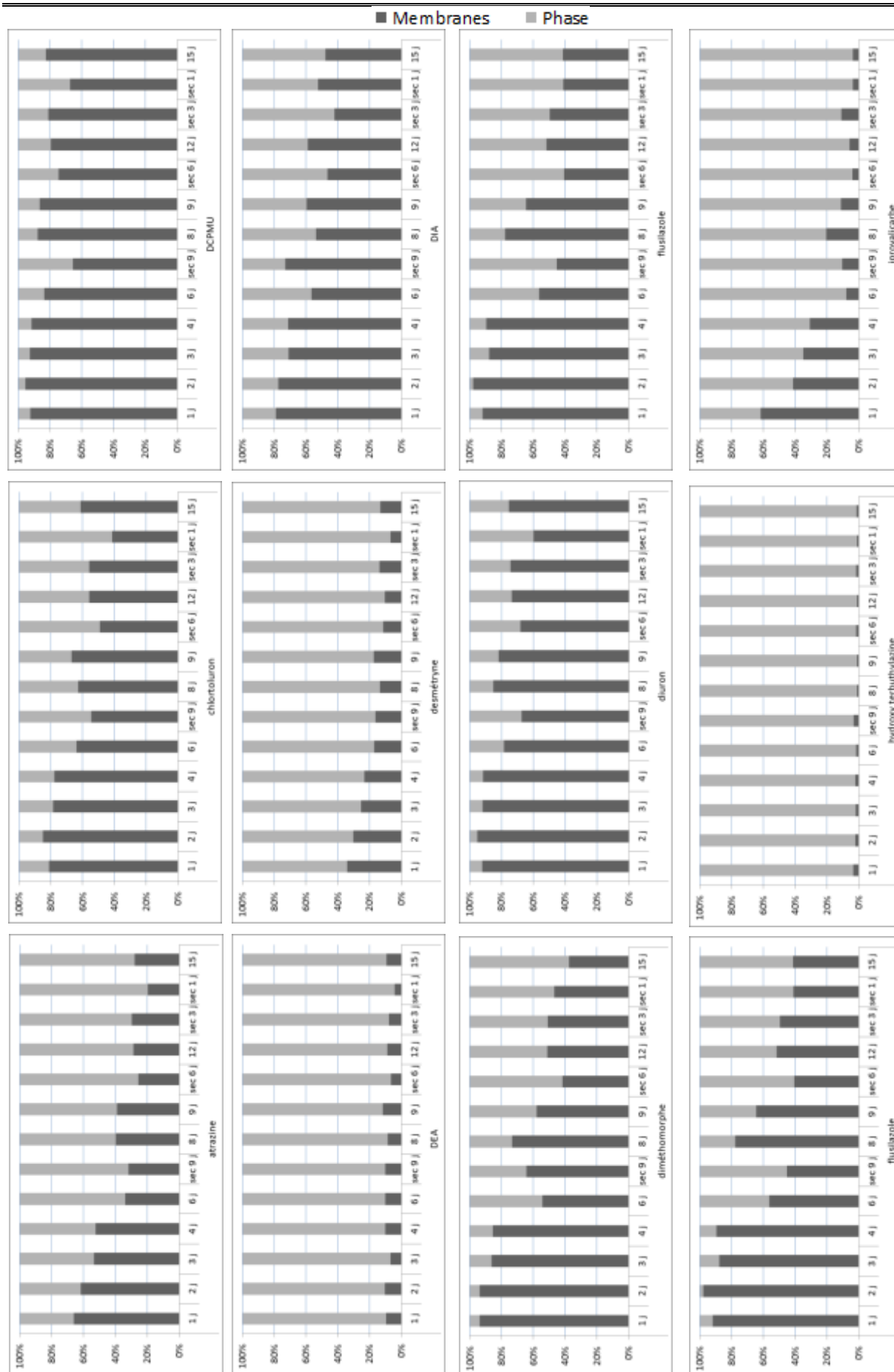


Figure 66 : Répartition des analytes entre la phase et les membranes (CALSECHE)

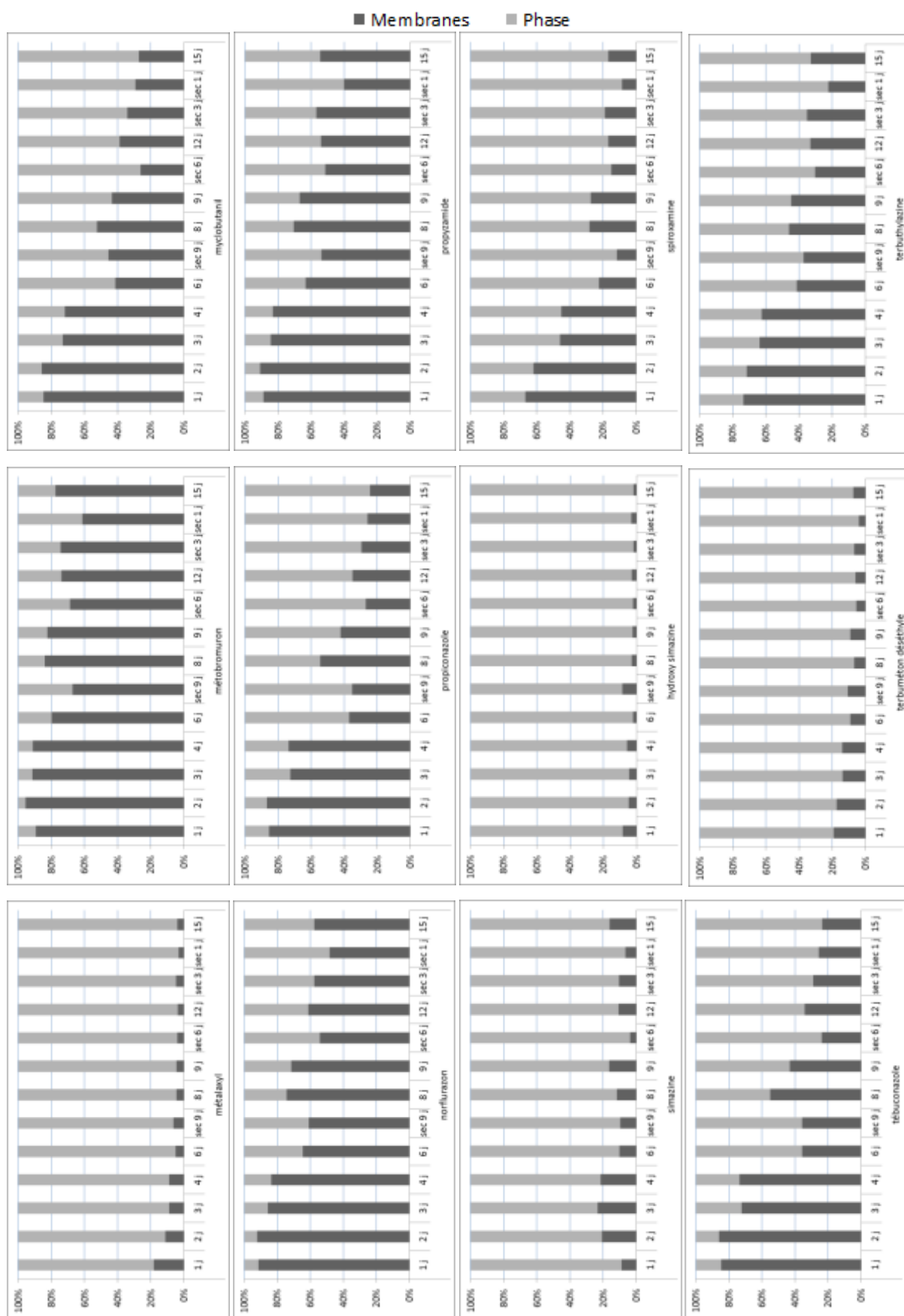


Figure 66: Répartition des analytes entre la phase et les membranes (CALSECHE)

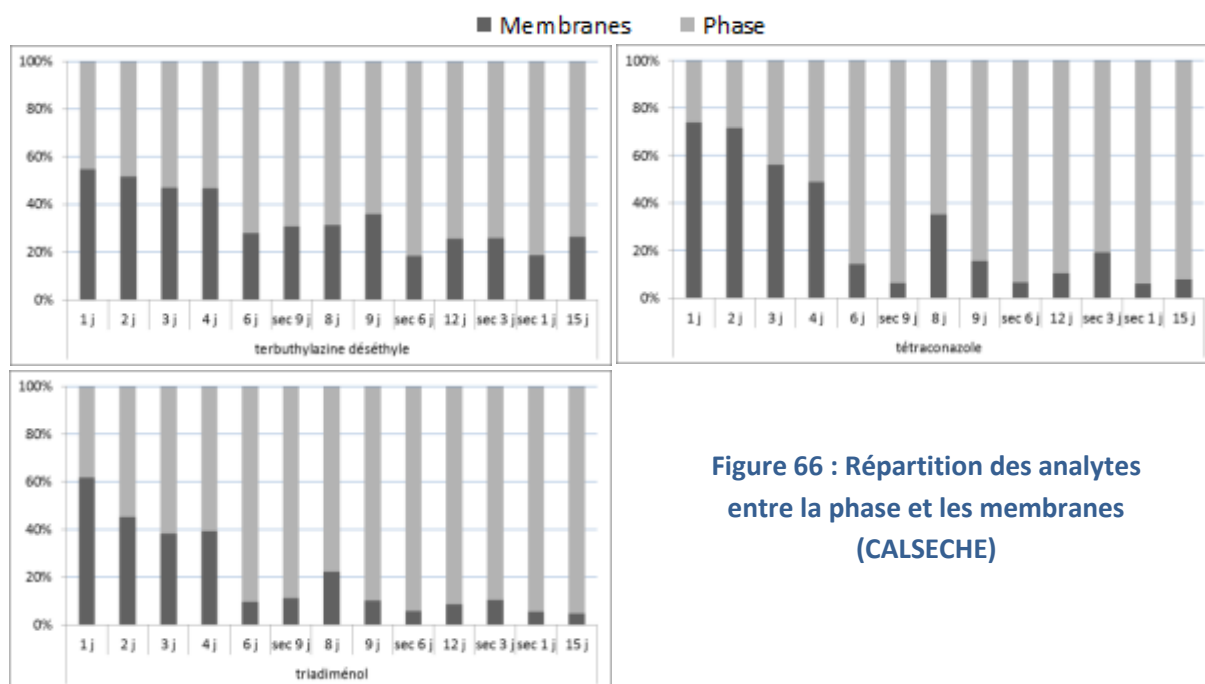


Figure 66 : Répartition des analytes entre la phase et les membranes (CALSECHE)

Il semble donc que si la nature même de la membrane joue un rôle sur la rétention de pesticides en son sein, les caractéristiques des pesticides eux-mêmes aient une influence sur ces phénomènes d'adsorption.

Les principaux paramètres de la membrane pouvant avoir un impact sur la rétention étant son poids moléculaire d'exclusion (MWCO : Molecular Weight Cut Off), qui correspond au poids pour lequel 90% des molécules sont retenues ; sa porosité, c'est-à-dire le seuil de coupure ; et le matériau la composant. Quant aux pesticides, les paramètres qui influencent le plus leur rétention est leur poids et leur taille mais aussi leur polarité et hydrophobicité / hydrophilie (Caillet, 2013). Il serait donc intéressant à l'avenir d'étudier l'influence de ces paramètres sur l'accumulation des pesticides dans les membranes et l'impact que cela peut avoir sur l'accumulation dans la phase adsorbante du dispositif.

1.3.3. Etude des PRC et de leur comportement dans les POCIS

Suite à la première calibration, seuls trois PRC étudiés ont été retenus pour cette nouvelle calibration : la caféine C13, la DIA D5 et le salbutamol D3 car ce sont les PRC les plus utilisés à ce jour (Bui, 2013 ; Belles, 2012 ; Soulier, 2012 ; Wund, 2013). On dispose donc de nombreuses données à leur sujet qui peuvent aider à appréhender plus aisément l'approche PRC.

1.3.3.1 Détermination des constantes de désorption des composés

Les trois PRC présentent tous une désorption. La caféine C13 est le PRC qui désorbe le plus tandis que la DIA D5 et le salbutamol D3 désorbent de manière à peu près équivalente (Figure 67). De prime abord, il ne semble pas y avoir d'impact significatif de l'assèchement sur la désorption de la caféine C13 et de la DIA D5. En revanche, le salbutamol D3 semble affecté par l'assèchement du POCIS. Cependant, on remarque que le profil de désorption du salbutamol D3 montre de fortes variations (notamment à 6 jours d'exposition) y compris pour les POCIS n'ayant pas été mis à sec. Il y a donc pu y avoir des problèmes d'ordre analytique qui peuvent conduire à une conclusion faussée.

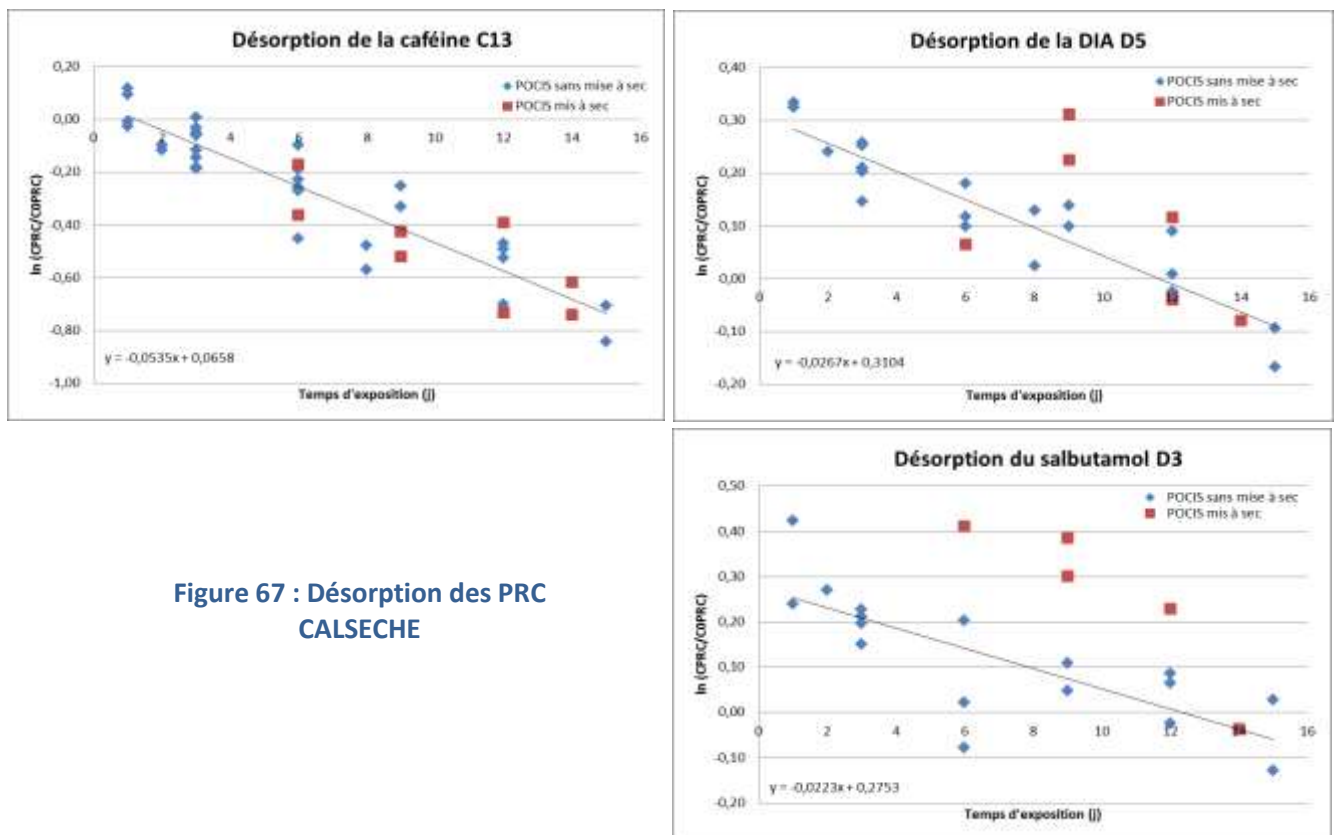


Figure 67 : Désorption des PRC CALSECHE

Les constantes de désorption correspondantes sont présentées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Constante de désorption des PRC CALSECHE

PRC	$k_e (j^{-1})$
Caféine C13	0,0535
DIA D5	0,0267
Salbutamol D3	0,0223

Pour voir si le PRC corrige bien l'impact de l'assèchement sur le POCIS, des R_S classiques corrigés par les PRC ont été calculés pour chaque analyte selon l'équation :

$$R_{S\text{ corr}} = R_{Slabo} \times EAF = R_{Slabo} \times \frac{k_{e\text{ PRC "sec"}}}{k_{e\text{ PRC labo}}}$$

Les « R_S sec » ont été calculés de la même manière que les R_S classiques mais à partir des accumulations des POCIS mis à sec (c'est-à-dire sur les 4 temps de mise à sec) et sont indiqués dans le Tableau 36 avec les R_S classiques corrigés par les PRC.

Tableau 36 : R_S de POCIS mis à sec et R_S corrigés par les PRC

Composé	R_S sec (L/j)	R_S corr caféine C13 (L/j)	R_S corr DIA D5 (L/j)	R_S corr salbutamol D3 (L/j)
atrazine	0,24	0,19	0,21	0,28
chlortoluron	0,33	0,24	0,27	0,35
DCPMU	0,16	0,09	0,10	0,13
DEA	0,15	0,14	0,17	0,21
DIA	0,21	0,17	0,20	0,26
diméthomorphe	0,47	0,28	0,32	0,42
diuron	0,20	0,11	0,13	0,17
hexaconazole	0,27	0,18	0,21	0,27
hydroxy terbuthylazine	0,42	0,35	0,40	0,52
iprovalicarbe	0,28	0,22	0,25	0,33
métalaxyl	0,25	0,19	0,22	0,29
métobromuron	0,23	0,14	0,16	0,21
S métolachlore	0,25	0,20	0,22	0,29
métolachlore OA	0,21	0,18	0,21	0,27
myclobutanil	0,40	0,26	0,30	0,39
norflurazon	0,21	0,15	0,17	0,22
propyzamide	0,22	0,15	0,17	0,23
simazine	0,18	0,15	0,17	0,22
hydroxy simazine	0,25	0,21	0,24	0,31
spiroxamine	0,31	0,27	0,31	0,40
terbuméton déséthyle	0,30	0,26	0,29	0,38
terbuthylazine	0,23	0,18	0,21	0,27
terbuthylazine déséthyle	0,23	0,19	0,22	0,29
triadiménol	0,46	0,35	0,40	0,52

L'applicabilité de l'approche PRC est évaluée à travers un exemple (celui des POCIS mis à sec pendant 3 jours), en comparant la concentration en analyte réelle dans l'aquarium (obtenue par analyse de l'eau prélevée) aux concentrations dans l'eau estimées *via* les POCIS avec les R_S classiques et les R_S corrigés par les différents PRC *via* l'équation :

$$C_{eau} = \frac{C_{POCIS} \times M_{POCIS}}{R_S \times t}$$

Avec C_{eau} : concentration estimée dans l'eau en ng/L ; M_{POCIS} : la masse de phase adsorbante en g ; R_S qui sera soit le R_S classique soit le $R_{S_{corrPRC}}$ en L/j et t le temps d'exposition en jours.

Les résultats obtenus ont été représentés sous forme de graphe (Figure 68). L'estimation de la concentration dans l'eau sans correction par le PRC amène à une sur ou sous-estimation de la concentration. En revanche, l'utilisation de l'approche PRC semble profitable pour estimer au plus près la concentration réelle dans l'eau. Pour chaque composé, un seul des PRC permet d'obtenir une concentration fiable ; il est donc nécessaire d'avoir plusieurs PRC disponibles et de faire le bon choix de couple molécule/PRC pour s'affranchir des conditions environnementales qui peuvent impacter l'accumulation dans le POCIS.

Grâce à l'observation de la Figure 68, les couples molécule cibles/PRC permettant d'obtenir une estimation des concentrations au plus proche de la réalité peuvent être établis en fonction de la qualité de la correction appliquée (Tableau 37) :

- meilleure correction avec la caféine C13,
- meilleure correction avec la DIA D5,
- meilleure correction avec le salbutamol D3.

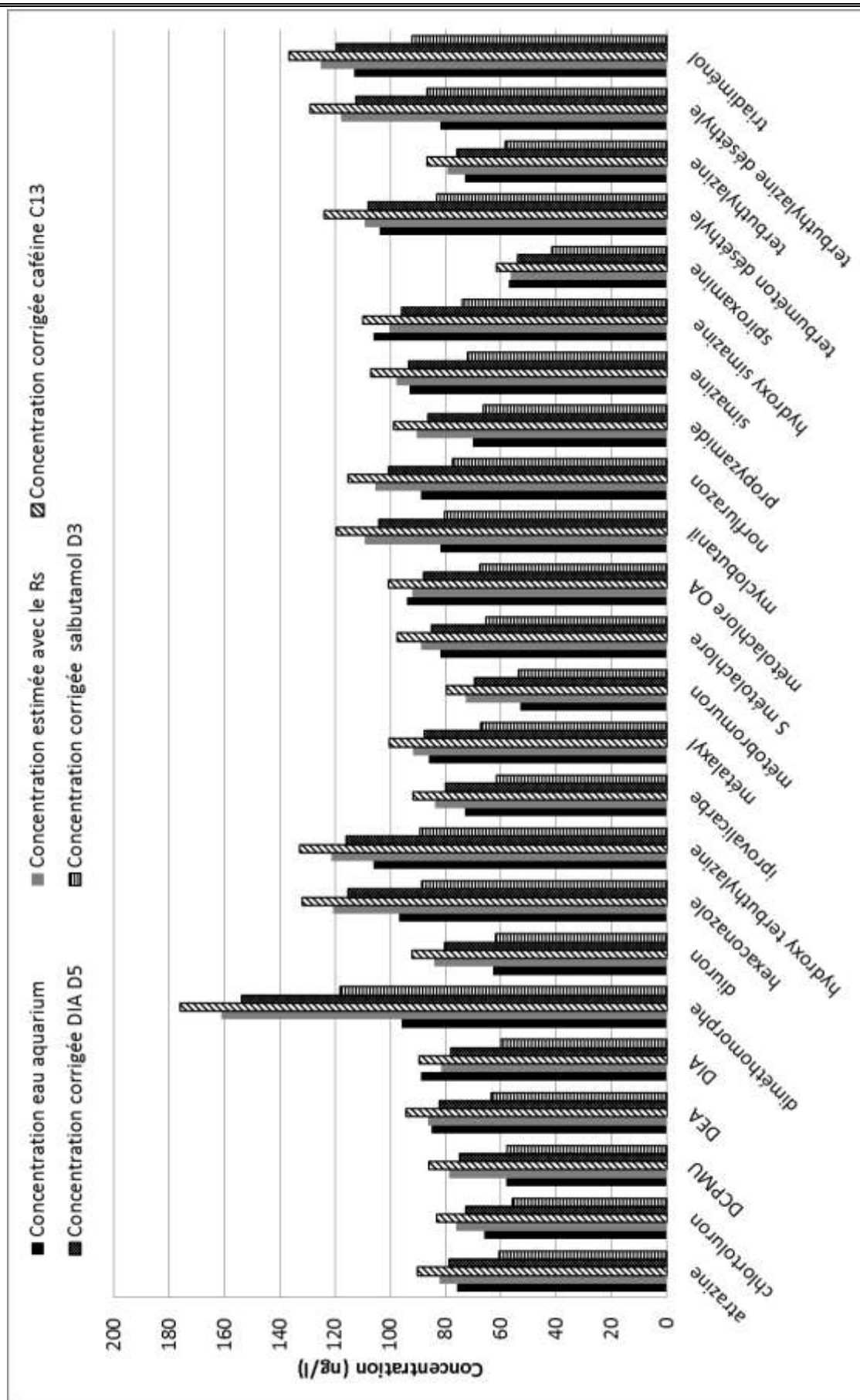


Figure 68 : Comparaison des concentrations en molécules cibles dans l'eau obtenues par analyse et par estimation *via* les R_s

Tableau 37 : Couples molécule cible/PRC optimaux

Meilleure correction avec la caféine C13	Meilleure correction avec la DIA D5	Meilleure correction avec le salbutamol D3
DIA hydroxy simazine	atrazine chlortoluron DEA hydroxy terbuthylazine iprovalicarbe métalaxyl S métolachlore métolachlore OA norflurazon simazine spiroxamine terbuméton déséthyle terbuthylazine triadiménol	DCPMU diméthomorphe diuron hexaconazole métobromuron myclobutanil propyzamide terbuthylazine déséthyle

La plupart des analytes sont mieux corrigés soit avec la DIA D5 soit avec le salbutamol D3. Seules deux molécules (DIA et hydroxy simazine) sont mieux corrigées en utilisant la caféine C13.

Les couples optimaux molécule cible / DIA D5 concernent une majorité de triazines ce qui est logique puisqu'elles sont de la même famille chimique et devraient donc en théorie réagir de la même manière. La majorité des urées forment un couple optimal avec le salbutamol D3.

Ces résultats montrent que l'approche PRC est applicable pour corriger de manière satisfaisante les concentrations obtenues *via* des POCIS soumis à assèchement.

1.3.3.2 Comportement des PRC dans les membranes

Comme cela a pu être observé pour les PRC de la première calibration, les PRC désorbent et atteignent rapidement un équilibre dans les membranes (Figure 69).

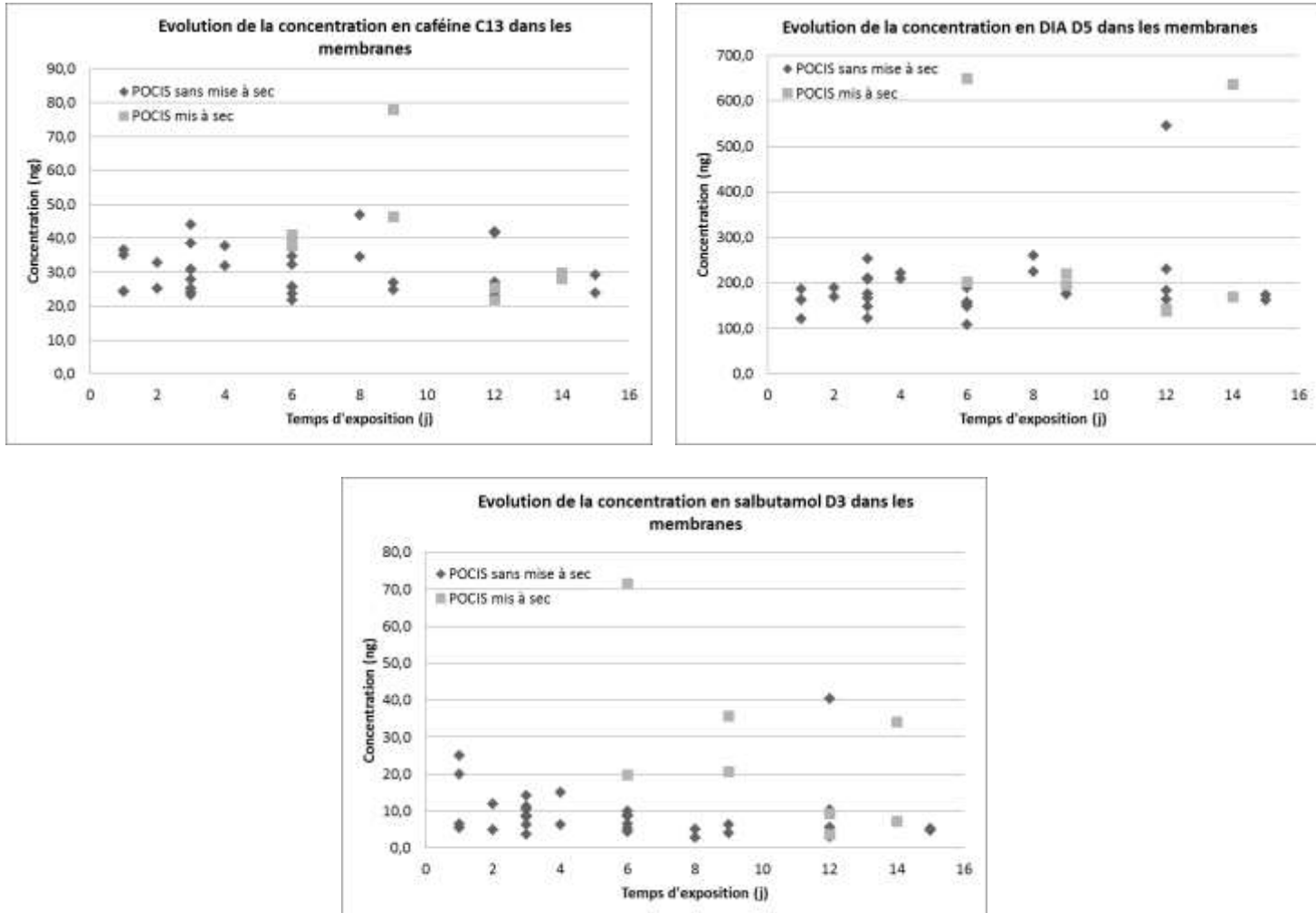


Figure 69 : Comportement d'accumulation des PRC dans les membranes POCIS CALSECHE

Si un équilibre est rapidement atteint dans la membrane pour chacun des PRC, on remarque cette fois que la quantité de PRC y est moindre que lors du premier étalonnage (pour la DIA D5 lors de la calibration CALIPEST, la quantité de PRC dans la membrane est d'environ 500ng et pour CALSECHE, la quantité est d'environ 150ng).

Les proportions de chacun des PRC entre membrane et phase en fonction du temps d'exposition sont données Figure 70.

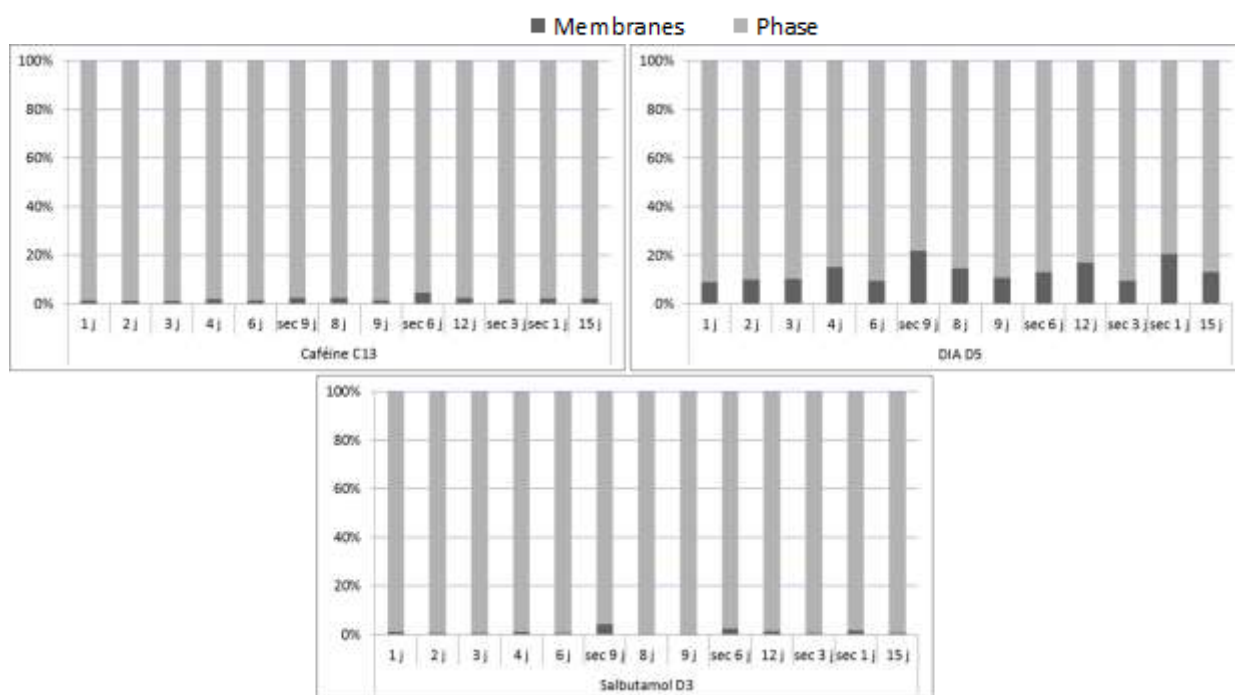


Figure 70 : Proportions des PRC entre les membranes et la phase POCIS pour l'aquarium 1 (vertical)

On constate que les trois PRC sont peu présents dans la membrane contrairement à ce que l'on avait pu voir dans la calibration CALIPEST pour la DIA D5 et le salbutamol D3 (moins de 20% contre près de 65% pour la DIA D5 et moins de 5% contre près de 70% pour le salbutamol D3). Ces taux de PRC restent constants dans les membranes au cours de l'exposition. Ces différences sont le reflet d'une désorption moins importante pour la DIA D5 et le salbutamol D3 que celle qui a été constaté lors de la première calibration (DIA D5 : $k_e = 0,0267j^{-1}$ contre $k_e \approx 0,0400j^{-1}$ lors de la première étude ; salbutamol D3 : $k_e = 0,0223j^{-1}$ contre $k_e \approx 0,0500j^{-1}$ lors de la première étude). Les paramètres qui diffèrent pour les deux calibrations sont le type de mélange et de débit appliqué dans l'aquarium. La caféine C13 ne semble pas affectée ce qui montrerait que son coefficient de partage entre eau et phase adsorbante n'est pas impacté par ces changements hydrodynamiques. Belles lors de ses travaux de thèse (2012) a observé ce même phénomène pour le salbutamol D3 en présence de salinité variable et a émis l'hypothèse d'un double comportement des PRC au sein de la phase Oasis HLB dû à l'hétérogénéité de ses sites d'absorption (Bäuerlein et al., 2011).

1.3.4. Conclusion sur la calibration CALSECHÉ

Cette calibration a permis de mettre en évidence que l'assèchement du POCIS n'a pas d'influence significative sur l'accumulation des pesticides dans les POCIS. Le POCIS semble donc être conservatif.

Si la correction appliquée sur les taux d'échantillonnage ne suffit pas à être complètement quantitatifs ; l'approche PRC est tout de même applicable dans des conditions d'exposition où le POCIS est soumis à des périodes d'assèchement.

A condition de choisir le bon couple molécule/PRC, l'utilisation de PRC contribue donc fortement à s'affranchir des variations dues aux conditions environnementales.

Cela est prometteur pour l'utilisation à terme du POCIS comme outil de surveillance de la qualité des eaux quel que soit le milieu échantillonné. Le POCIS pourrait ainsi être appliqué dans les milieux soumis à des changements de conditions hydrodynamiques brutaux (crue, étiage...), dans des zones où le climat est aride ou semi-aride (à condition d'avoir étudié au préalable les phénomènes influents tels que la photodégradation des composés).

A l'avenir, il sera nécessaire d'identifier de nouveaux PRC pour élargir la gamme de composés pour lesquels la correction sur le taux d'échantillonnage est satisfaisante. Il sera également nécessaire d'étudier plus en détails les mécanismes de transfert dans la phase et dans les membranes pour mieux appréhender les comportements observés.

Partie 2 : Comparaison des R_S avec la littérature

Comme cela a été indiqué lors des précédents chapitres, l'accumulation des composés dans le POCIS est sujette à de nombreux phénomènes pouvant lui être bénéfiques comme préjudiciables. Ces phénomènes peuvent provenir du milieu d'exposition (c'est-à-dire des paramètres environnementaux) et du design expérimental. Cette partie va donc s'attacher à comparer les taux d'échantillonnage des pesticides étudiés obtenus lors de précédents travaux de calibration en laboratoire et sur terrain réalisés entre 2005 et 2014. Lors de ces travaux, plusieurs paramètres ont été étudiés : effets de la matière organique, du pH, de la température, de la salinité, du type de milieu d'exposition (eaux naturelles, eau de ville...) ; impacts potentiels de la position du POCIS, du type d'agitation (hydrodynamisme), et de la technique employée (statique ou flux continu).

Si on compare les calibrations CALIPEST et CALSECHE (première et deuxième étude), on remarque que pour la plupart des pesticides étudiés, les taux d'échantillonnages et les comportements d'accumulation (linéaire, équilibre, effet retard) sont équivalents pour des conditions identiques. Certaines molécules ne sont pas ou peu impactées par les conditions environnementales (conditions hydrodynamiques) : atrazine (R_S qui varie de 0,20 à 0,28L/j), DIA (R_S : 0,19 à 0,22L/j), diuron (R_S : 0,21 à 0,24L/j), métalaxyl (R_S : 0,21 à 0,29L/j). Pour des conditions d'expérimentation identiques entre les deux calibrations (système de pales avec des POCIS en position holders), outre les composés cités précédemment, de nombreux composés ont des R_S similaires (diméthomorphe, iprovalicarbe, norflurazon, propyzamide, hydroxy simazine, spiroxamine) c'est-à-dire avec des écarts relatifs de moins de 20%. On constate *a contrario* que certains composés ont des R_S très différents : hydroxy terbuthylazine (R_S : 0,38 et 0,66L/j), myclobutanil (R_S : 0,29 et 0,51L/j), simazine (R_S : 0,16 à 0,83L/j), terbuthylazine (R_S : 0,20 et 0,47L/j) et terbuthylazine déséthyle (R_S : 0,21 et 0,58L/j).

Les taux d'échantillonnages de la littérature et des calibrations effectuées lors de ces travaux de thèse varient de 0,005 L.j⁻¹ pour le malathion à 0,97 L.j⁻¹ pour le DCPMU (Belles, 2012 ; Fauvelle, 2012 ; Wund, 2013 ; Hernando et al., 2005 ; Greenwood et al., 2007 ; Mazzella et al., 2007 ; Martínez Bueno et al., 2009 ; Lissalde et al., 2011 ; Charlestra et al., 2012 ; Ibrahim et al., 2012 ; Ibrahim et al., 2013 ; Belles et al., 2013 ; Morin et al., 2013 ; Bayen et al., 2014 ; Dalton et al., 2014 ; Di Carro et al., 2014). La majorité des taux d'échantillonnages obtenus se situent en dessous de 0,40 L.j⁻¹ (Figure 71).

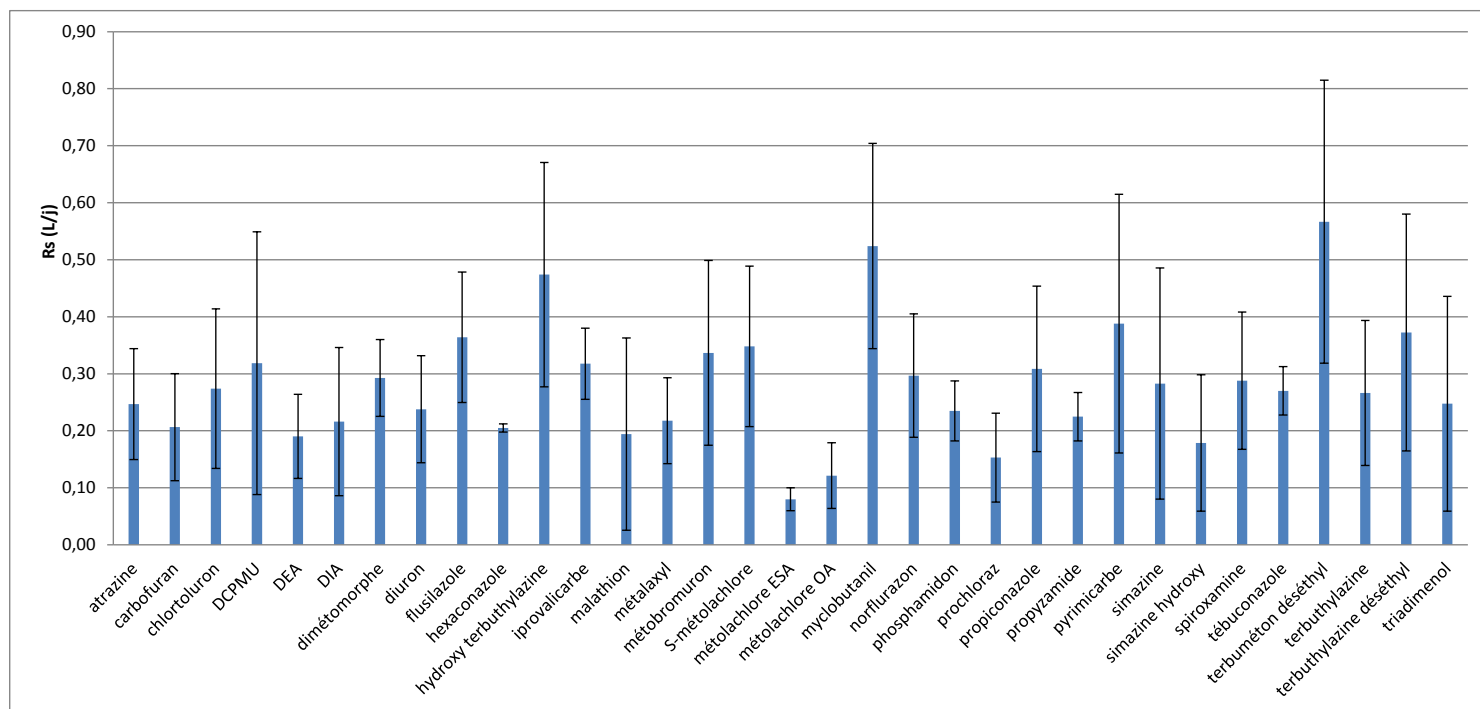


Figure 71 : Taux d'échantillonnage moyen des composés étudiés (n=55 études)

Les taux d'échantillonnage obtenus lors de calibration *in situ* sont bien plus bas que ceux obtenus en laboratoire. La plupart des analytes calibrés sur le terrain ont un taux d'échantillonnage inférieur à 0,10L/j. Les R_s varient de 0,04L/j pour la simazine en estuaire (Belles, 2012) à 0,26-0,39L/j pour l'atrazine dans un tributaire de la South Nation River au Canada (Dalton et al., 2014).

Peu de données terrain sont disponibles à ce jour (seulement trois études dans la recherche bibliographique faite pour ces travaux de thèse). Pourtant, les grosses différences constatées montrent un réel besoin d' étoffer les connaissances acquises pour les composés étudiés. Le facteur limitant est la difficulté de faire des calibrations sur le terrain (difficulté logistique, coût...).

On remarque également que pour un même composé, les taux d'échantillonnages obtenus en laboratoire varient de manière plus ou moins forte selon les conditions d'exposition (design du dispositif et conditions environnementales).

Certains composés (composés hydrophobes et métabolites) sont fortement impactés par ces conditions d'exposition tandis que d'autres sont accumulés de manière relativement stable en toute situation (Figure 71). Le prochloraze, composé hydrophobe ($\log K_{ow}=4,12$) étudié par Morin et al. (2013) et Alvarez et al. (2007) montre un écart type relatif de 51%, de même le flusilazole ($\log K_{ow}=3,7$) montre un écart type relatif de 31%.

Les études montrent un fort impact des conditions hydrodynamiques, de la température et de la salinité sur l'accumulation des molécules. Concernant la température, une diminution du taux d'échantillonnage est constatée avec la diminution de la température : pour exemple, le S-métolachlore a un R_S de 0,36L/j à 20°C et de 0,24L/j à 5°C (Wund, 2013).

Cette différence peut aussi s'expliquer par la nature même des composés considérés (log Kow, pKa, masse molaire, taille et configuration).

La comparaison des taux d'échantillonnage est difficile car leurs estimations proviennent de systèmes de calibration et de procédés de calculs différents. Pour une comparaison plus fiable, il faudrait standardiser les systèmes mis en place au laboratoire. Cependant, certains composés sont très robustes et pourraient à terme être utilisés comme molécules de contrôle lors de futures calibrations : atrazine, DEA, diuron, métalaxyl, phosphamidon, propyzamide...

On constate ainsi une forte variabilité des taux d'échantillonnage qui amène à une forte variabilité des concentrations en pesticides estimées dans l'eau. Le calcul de ces concentrations estimées est fait *via* l'équation (14) :

$$C_{eau} = \frac{C_{POCIS} \times M_{POCIS}}{R_S \times t} \quad (14)$$

Ainsi une surestimation des R_S amène à une sous-estimation des concentrations dans l'eau et inversement.

L'incertitude associée à l'estimation des concentrations en pesticides dans l'eau *via* le POCIS est évaluée grâce aux lois mathématiques de propagation des incertitudes appliquées à l'équation (14) :

$$\frac{\Delta C_{eau}}{C_{eau}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_{POCIS}}{C_{POCIS}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M_{POCIS}}{M_{POCIS}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R_S}{R_S}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2} \quad (15)$$

Les incertitudes liées au temps d'exposition et à la masse de phase sont considérées comme négligeables par rapport aux autres sources d'incertitude. L'équation (15) devient alors :

$$\frac{\Delta C_{eau}}{C_{eau}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_{POCIS}}{C_{POCIS}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R_S}{R_S}\right)^2} \quad (16)$$

$\left(\frac{\Delta C_{POCIS}}{C_{POCIS}}\right)$ correspond à l'écart type relatif sur la concentration en pesticide dans le POCIS (%) et $\left(\frac{\Delta R_S}{R_S}\right)$ correspond à l'écart type relatif sur le taux d'échantillonnage du pesticide (%).

Des scénarios ont été élaborés pour un temps d'exposition, une masse de phase et une concentration en pesticide dans la phase fixes ($t=20$ jours, $M_{POCIS}=0,2$ g et $C_{POCIS}=1000$ ng/g) et

pour des écarts types relatifs sur la concentration en pesticide dans le POCIS variables (écarts types de 20, 50 et 80%). Les résultats de ces scénarios sont donnés Tableau 38.

Tableau 38 : Scénarios de calculs d’incertitudes sur les concentrations en pesticides estimées dans l’eau *via* le POCIS

Composé	R _s moyen (L/j)	$\frac{\Delta C_{\text{POCIS}}}{C_{\text{POCIS}}} = 0,2$	$\frac{\Delta C_{\text{POCIS}}}{C_{\text{POCIS}}} = 0,5$	$\frac{\Delta C_{\text{POCIS}}}{C_{\text{POCIS}}} = 0,8$
		C _{eau} (ng/L)		
atrazine	0,25 (±0,10)	40,5 (±17,9)	40,5 (±25,8)	40,5 (±36,1)
carbofuran	0,21 (±0,09)	48,4 (±24,1)	48,4 (±32,7)	48,4 (±44,6)
chlortoluron	0,27 (±0,14)	36,5 (±20,0)	36,5 (±26,1)	36,5 (±34,7)
DCPMU	0,32 (±0,23)	31,4 (±23,6)	31,4 (±27,6)	31,4 (±33,9)
DEA	0,19 (±0,07)	52,6 (±22,9)	52,6 (±33,2)	52,6 (±46,7)
DIA	0,22 (±0,13)	46,3 (±29,3)	46,3 (±36,2)	46,3 (±46,3)
diméthomorphe	0,29 (±0,07)	34,2 (±10,4)	34,2 (±18,8)	34,2 (±28,4)
diuron	0,24 (±0,09)	42,1 (±18,6)	42,1 (±26,8)	42,1 (±37,5)
flusilazole	0,36 (±0,11)	27,5 (±10,2)	27,5 (±16,2)	27,5 (±23,6)
hexaconazole	0,21 (±0,01)	48,8 (±9,9)	48,8 (±24,4)	48,8 (±39,1)
hydroxy terbuthylazine	0,47 (±0,20)	21,1 (±9,7)	21,1 (±13,7)	21,1 (±19,0)
iprovalicarbe	0,32 (±0,06)	31,5 (±8,8)	31,5 (±16,9)	31,5 (±25,9)
malathion	0,19 (±0,17)	51,5 (±45,9)	51,5 (±51,6)	51,5 (±60,8)
métalaxyl	0,22 (±0,08)	45,9 (±18,4)	45,9 (±27,9)	45,9 (±40,0)
métobromuron	0,34 (±0,16)	29,7 (±15,5)	29,7 (±20,6)	29,7 (±27,7)
S-métolachlore	0,35 (±0,14)	28,7 (±13,0)	28,7 (±18,5)	28,7 (±25,7)
métolachlore ESA	0,08 (±0,02)	125,0 (±40,0)	125,0 (±69,9)	125,0 (±104,8)
métolachlore OA	0,12 (±0,06)	82,4 (±42,4)	82,4 (±56,7)	82,4 (±76,6)
myclobutanil	0,52 (±0,18)	19,1 (±7,6)	19,1 (±11,6)	19,1 (±16,6)
norflurazon	0,30 (±0,11)	33,7 (±14,0)	33,7 (±20,8)	33,7 (±29,6)
phosphamidon	0,24 (±0,05)	42,6 (±12,8)	42,6 (±23,3)	42,6 (±35,3)
prochloraz	0,15 (±0,08)	65,4 (±35,7)	65,4 (±46,6)	65,4 (±62,0)
propiconazole	0,31 (±0,15)	32,4 (±16,6)	32,4 (±22,3)	32,4 (±30,1)
propyzamide	0,22 (±0,04)	44,5 (±12,2)	44,5 (±23,8)	44,5 (±36,6)
pyrimicarbe	0,39 (±0,23)	25,8 (±15,9)	25,8 (±19,8)	25,8 (±25,6)
simazine	0,28 (±0,20)	35,4 (±26,3)	35,4 (±30,9)	35,4 (±38,0)
hydroxy simazine	0,18 (±0,12)	56,0 (±39,1)	56,0 (±46,8)	56,0 (±58,4)
spiroxamine	0,29 (±0,12)	34,7 (±16,1)	34,7 (±22,6)	34,7 (±31,3)
tébuconazole	0,27 (±0,04)	37,0 (±9,4)	37,0 (±19,4)	37,0 (±30,2)
terbuméton déséthyle	0,57 (±0,25)	17,6 (±8,5)	17,6 (±11,7)	17,6 (±16,1)
terbuthylazine	0,27 (±0,13)	37,5 (±19,4)	37,5 (±26,0)	37,5 (±35,0)
terbuthylazine déséthyle	0,37 (±0,21)	26,9 (±15,9)	26,9 (±20,1)	26,9 (±26,2)
triadiménol	0,25 (±0,19)	40,4 (±31,8)	40,4 (±36,8)	40,4 (±44,6)

Synthèse

Ce chapitre a permis de mettre en avant plusieurs éléments :

- La calibration des POCIS que ce soit en laboratoire ou sur le terrain est une condition *sine qua non* pour l'utilisation de l'outil de manière quantitative ou semi-quantitative. L'utilisation de PRC peut permettre à terme d'avoir un outil quantitatif mais nécessite d'avoir une gamme plus large de composés pouvant être utilisés comme tels pour approcher au mieux la réalité du terrain.
- Les conditions environnementales et le design expérimental peuvent être des facteurs importants lors du processus d'accumulation des composés dans le POCIS. Si on ne note pas d'influence significative de la position du POCIS ou du type de solvant d'enrobage, on voit bien l'influence des paramètres hydrodynamiques. De plus, les phénomènes observés sont composés dépendants et si l'on peut identifier des tendances, on ne peut pas émettre de théorie généraliste. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement de chaque composé de manière isolée pour comprendre les phénomènes régissant leur diffusion dans la phase.
- L'utilisation de PRC permet de corriger de manière satisfaisante les variations des paramètres environnementaux (y compris l'assèchement du POCIS en cours d'accumulation) mais les mécanismes d'adsorption et de désorption des composés dans le POCIS n'ont pas encore dévoilé tous leurs secrets pour permettre d'utiliser l'outil de manière quantitative. L'assèchement du POCIS ne semble pas avoir d'impact significatif sur l'accumulation des composés dans la phase (le POCIS est donc *a priori* conservatif) et l'utilisation du PRC est utile pour approcher au mieux les valeurs réelles de concentration. En ce sens, le choix d'un « bon » couple molécule/PRC est indispensable. Par exemple, l'utilisation du salbutamol D3 s'avère être très satisfaisante pour la propyzamide (écart relatif de 5% sur la concentration estimée dans l'eau) alors que l'utilisation de la DIA D5 est beaucoup plus profitable pour l'atrazine (écart relatif de 3% sur la concentration estimée dans l'eau contre un écart relatif de 20% si on utilise le salbutamol D3).

- Il est nécessaire aujourd'hui d'élargir la gamme de composés calibrés dans les POCIS et d'étudier plus en profondeur des phénomènes encore peu étudiés à ce jour comme l'impact du biofilm ou la photodégradation des composés.
- Le POCIS est un bon outil qualitatif et semi - quantitatif pour une utilisation en industrie et vérifier ainsi la contamination des eaux en pesticides et autres composés polaires. Pour une utilisation semi - quantitative, chaque molécule devra être calibrée en laboratoire et idéalement *in situ*. L'établissement à terme de fiches molécules (dont un exemple est montré en Annexe XII) et d'abaques pourraient permettre une utilisation simple et rapide de l'outil.

*Chapitre 4 : Suivi de la
contamination en pesticides
des eaux des bassins versants
languedociens*

average TFI's for herbicides, fungicides, and insecticides of 0.6, 9.4, 2.0 [3]. This widespread use of pesticides has led to a global contamination of ground and surface waters. In 2011, 36% and 2.2% of respectively surface and ground waters are over the standard of $0.5\mu\text{g.l}^{-1}$ set by the European Water Framework Directive [4] [5].

This excessive use is not without consequences not only on the environment but also on living beings like aquatic organisms, vegetables, animals and humans [6] [7] [8] [9] [10]. So, it is necessary to act beforehand to eliminate those kind of problems and to design alternatives to agricultural practices. For this, the first step deals with contamination characterization and water quality has to be monitored as it has been established by several laws and directives [5] [11] [12].

Surveillance networks used to monitor pesticides water contamination by spot sampling [13] [14]. But this approach presents some drawbacks as the sub or overestimation of pesticides concentrations according to the time of the sampling in reason of the variability of this contamination eminently depending on application time, flow conditions, To overcome those problems, automatic sampling can be used. Even if it is more representative and reliable than spot sampling, it represents also disadvantages due to sampling equipment and duration of storage for example.

So, an alternative sampling method has been developed in the last decade : passive sampling. Several studies have shown the efficiency of passive sampling as POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) or SPMD (Semi Permeable Membrane Device) compared to active sampling as spot or grab sampling [15] [16] [17] [18] [19]. POCIS are used to sample contaminants in the dissolved phase of water. The sampler is immersed during one week or more and integrate the pollution events during exposure time [20].

When considering catchment basin waters in Mediterranean region, one difficulty in implementing correct contamination survey of water bodies is related to intermittent regimes made of droughts interspersed with high flows. In view to propose adequate tools for contamination monitoring in such a situation POCIS has been evaluated. In the present study, the use of POCIS devices for the characterization of the contamination in pesticides of catchment basin waters in a wine-producing region exposed to particular conditions of the Mediterranean climate (dry summer and humid periods in autumn) has been undertaken to test the efficiency of POCIS devices in intermittent streams. Concurrently, automatic samples have been gathered to compare the two techniques. Results of this monitoring coupled with laboratory studies should allow to estimate the impact of drying on the accumulation.

2. Materials and methods

2.1. Reagents and standards

Methanol (MeOH) (HPLC gradient grade, J.T. Baker) and dichloromethane (DCM) (For residue and pesticides analysis, Acros Organics) were respectively purchased from VWR (Fontenay-sous-Bois, France) and Fisher Scientific (Illkirch, France).

Pesticides standards were obtained from Cluzeau Info Labo (Sainte Foy la Grande, France).

Pharmaceutical standards used as internal standards and PRC (Performance Reference Compound) were obtained from Euriso-top (Saint-Aubin, France) and Cil Info Cluzeau.

Materials for POCIS device and its extraction were purchased from : Supelco (Saint Quentin Fallavier, France) for empty glass SPE tubes and polyethylene frits (20 μ m) ; VWR for hydrophilic polyether sulfone (PES) SUPOR 100 membrane disc filters (0.1 μ m, 90mm membrane diameter) ; Waters (Guyancourt, France) for Oasis HLB bulk sorbent (60 μ m) ; Exposmeter (Tavelsjö, Sweden) for canisters and holders.

Materials for water extraction were purchased from Waters for Oasis HLB SPE cartridges (3cc, 60mg) and from Gerstel (Mülheim an der Ruhr, Germany) for PDMS (PolyDiMethylSiloxane) Twister of SBSE.

2.2. Sampling sites

Three sampling sites operated by the Laboratory for the Study of Interactions between Soil-Agrosystem-Hydrosystem (LISAH) in Montpellier (France) have been studied during this work. They are located in southern France between the towns of Montpellier and Beziers on the hilly fringe of the coastal plain and are mainly covered with vineyards. They all present a subhumid Mediterranean climate with a mean annual temperature of 14°C, an average annual rainfall of 650 mm and an average annual Penman potential evapotranspiration of 1090 mm. Monthly maximum precipitation is registered in February and October and average summer (June–August) precipitation is 84 mm [21]. The three sampling sites were the (i) 0.91 km² Roujan catchment (43°30' N, 3°19' E) which is a neighbouring watershed of the Peyne river (an affluent of the Herault River), (ii) the 0.90 km² Puissalicon catchment (43°26' N, 3°14' E) located in the Libron river valley and (iii) the 1.80 km² Paulhan catchment (43°33' N, 3°27' E) located in the Herault River valley. The soils in the three catchments are from sedimentary origin, either from marine, lacustrine or fluvial Miocene sediments and are mostly calcareous and silty. Rather dense networks of man-made ditches (almost 11km) collect surface runoff from the fields and route it to the catchments outlets. These networks also favor the seepage of runoff water to the subsurface. In this region, as shown by Louchart et al. (2007)[22], the

large intensities of rainfalls of the Mediterranean climate combined with the small infiltration capacities of most vineyard soils lead to an intense, but event-based, contamination of surface waters by pesticides at the field and watershed scales. The main pathways by which pesticides are transmitted from the soil surface to the watershed outlet are overland flow at the field scale and concentrated flow in the network of ditches.

All three catchment were equiped at their outlet with a venturi flume for monitoring catchment discharge, a rainfall gauge and an automatic water sampler with 24 bottles. Monitoring took place from may 2013 to december 2013

2.3. Water extraction and analysis

To calculate uptake rates of target pesticides, spot water sampling (150ml) was required during the calibration experiment each day. Samples were stored frozen at -18°C until their extraction. Spot samples and water from automated sampler for field monitoring have been collected and stored frozen at -18°C until their extraction. All the water samples were extracted by two techniques : SPE and SBSE.

HPLC-ESI-MS/MS and GC-MS/MS multiresidue methods have been used to monitor different classes of analytes [23]. For each compound, two MRM transitions were used : one as a quantifier and another one as a qualifier. Those methods have been applied for the analysis of water samples after solid phase extraction (SPE) and stir bar sorptive extraction (SBSE) steps but also for the analysis of POCIS [24][23] extracts from the three sites studied in this present survey.

SPE : Pesticides were extracted using Oasis HLB cartridges (3cc, 60mg) placed on Visiprep SPE Vacuum Manifold (Supelco) system. Conditioning was done successively with 5 ml of MeOH and 5ml of Vittel water acidified at pH2. After acidification at pH2, water samples (50ml) were spiked with internal standards (25µl of 0.25µg.g⁻¹ of a solution including atrazine D5, carbofuran D3, diuron D6, propyzamide D3, R-metalaxyl D6, simazine D10, terbuthylazine D5, terbuthylazine desethyl D9, caffeine D9 and atrazine desethyl D7). Samples were passed through the cartridges and then dried under vacuum during one hour. Analytes were eluted with 3ml of methanol and concentrated to 200µl under nitrogen flow. Pesticides were analyzed by liquid chromatography (Infinity 1290, Agilent technologies) coupled with tandem mass spectrometer (Agilent 6460). Mass spectrometer parameters are reported in supplementary attached files.

SBSE : Pesticides were extracted using polydimethylsiloxane (PDMS) twister. Water samples (25ml) were spiked with internal standards (13µl of 250ng.g⁻¹ of a solution including malathion D6 and parathion methyl D6) then one twister was introduced into each sample to be agitated during 16 hours. After extraction, twistors were retrieved and had thermal desorption before analyze by gas chromatography (Agilent 7890A) coupled with triple quadrupole mass spectrometer (MSD QQQ7000A, Agilent Technologies). Mass spectrometer parameters are reported in supplementary attached files.

2.4. *POCIS preparation, extraction and analysis*

POCIS devices used on field have been made with 200mg of Oasis HLB sorbent sequestrated beetwen two microporous (0.1µm pore size) PES membranes. All is held by two stainless rings (5.4 cm I.D.) ; the total exchanging surface area is about 200 cm².g⁻¹.

Oasis HLB sorbent have been previously spiked with three PRC : deisopropyl atrazine D5 (DIA D5), caffeine C13 and salbutamol D3 (concentration targeted : 10µg.g⁻¹). To prepare the sorbent, each PRC was dissolved into DCM to obtain a solution at 20µg.g⁻¹. This solution was added to 30g of sorbent and all the solvent was removed by rotary evaporation. Three reference cartridges were prepared by transfer of 200mg of sorbent in glass SPE cartridges equipped with polyethylene frits and stored at -18°C to be eluted during POCIS extraction. Those POCIS were exposed on field. For microcosm experiment the same protocol has been used.

After exposure, each POCIS was opened to transfer the sorbent into a glass SPE cartridge supplied with two polyethylene frits. Cartridges are then dried under vaccum during one hour. The caught analytes are eluted in three successive steps : elution with 10 ml of MeOH, 10ml of a mixture MeOH/DCM (50/50, v/v) and 10ml of DCM. The extract is recovered into a vial containing 80ng of internal standards (atrazine D5, carbofuran D3, diuron D6, propyzamide D3, R-metalaxyl D6, simazine D10, terbuthylazine D5, terbuthylazine desethyl D9, caffeine D9 and desethyl atrazine D7). Extract is then evaporated under nitrogen flow and is deluted in MeOH. The same protocol is used for spikes (200mg of Oasis HLB sorbent spiked analytical stantard mixture) to obtain recoveries of the extraction.

Pesticides were analyzed by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometer with the same method used for SPE water extracts. Quality control data (limits of quantification, yield...) are reported in supplementary attached files.

2.5. Theory and modeling of POCIS device

Theory of passive sampling has been first developed for SPMD (Semi Permeable Membrane Device) [25] and then extended to other passive samplers like POCIS [26].

Considering isotropic exchanges, the accumulation of pesticides in POCIS sorbent is considered to be integrative during the linear uptake phase and can be described by a first order kinetic [27]. The time weighted average concentration (TWAC) is estimated by equation (1) :

$$C_w = \frac{C_{POCIS} \times M_{POCIS}}{R_S \times t} \quad (1)$$

where C_w is the TWAC ($\mu\text{g.l}^{-1}$); C_{POCIS} concentration of the analyte in the POCIS ($\mu\text{g.g}^{-1}$); M_{POCIS} mass of POCIS sorbent (g); R_S sampling rate (l.d^{-1}) and t time of exposure (d). R_S values used for the determination of TWAC on field have been determined in laboratory microcosm experiment. Three PRCs (Performance Reference Compound) were added to the receiving phase (deisopropyl atrazine D5 (DIA D5), caffeine C13 and salbutamol D3) to overcome impacts of environmental parameters on accumulation. PRC have been introduced by Huckins et al. [28] for SPMDs and allows to obtain a corrected sampling rate (R_{Scorr}) close to real conditions of exposure. With isotropic exchanges, the elimination of a PRC from the POCIS sorbent can be described by a first order kinetic and elimination rate constant k_e of PRC is estimated by equation (2) :

$$k_{e\text{ PRC}} = \frac{\ln C_{PRC\ 0} / C_{PRC}}{t} \quad (2)$$

where $C_{PRC\ 0}$ and C_{PRC} ($\mu\text{g.g}^{-1}$) are respectively concentrations of PRC in the POCIS sorbent at the initial time and after exposition. R_{Scorr} is estimated by equation (3) :

$$R_{Scorr} = R_{Scal} \times \frac{k_{e\text{ PRC in situ}}}{k_{e\text{ PRC cal}}} \quad (3)$$

where R_{Scal} is the sampling rate determined during laboratory experiment; $k_{e\text{ PRC in situ}}$ and $k_{e\text{ PRC cal}}$ ($\mu\text{g.g}^{-1}$) are respectively elimination rate constants in field conditions and in laboratory experiment. R_{Scorr} is then used to calculate C_w of POCIS exposed on field.

2.6. Laboratory experiment

The effect of drying on pesticides accumulation and POCIS sampling rates were determined in laboratory microcosm experiment. POCIS devices previously spiked with PRCs were exposed into a 50l glass exposure tank protected from light and filled with tap water during 15 days. Duplicata of POCIS were collected at different exposure times to study uptake profiles of pesticides and 150ml of water for the determination of pesticide water concentrations were collected each day and extracted by SPE and SBSE. A peristaltic pump supplied 16l of water

everyday and the exposure tank was continuously contaminated by a solution containing all the studied pesticides added with a syringe pump to achieve a nominal concentration of 100ng.l^{-1} . Two blades controlled by stirring motors provided the water velocity. The water extra volume is collected in a waste water tank and purified with activated carbon (Figure 1). During the experiment some POCIS have been collected and dried in ambient air during different drying times (1, 3, 6 and 9 days) to simulate a drying during exposure.

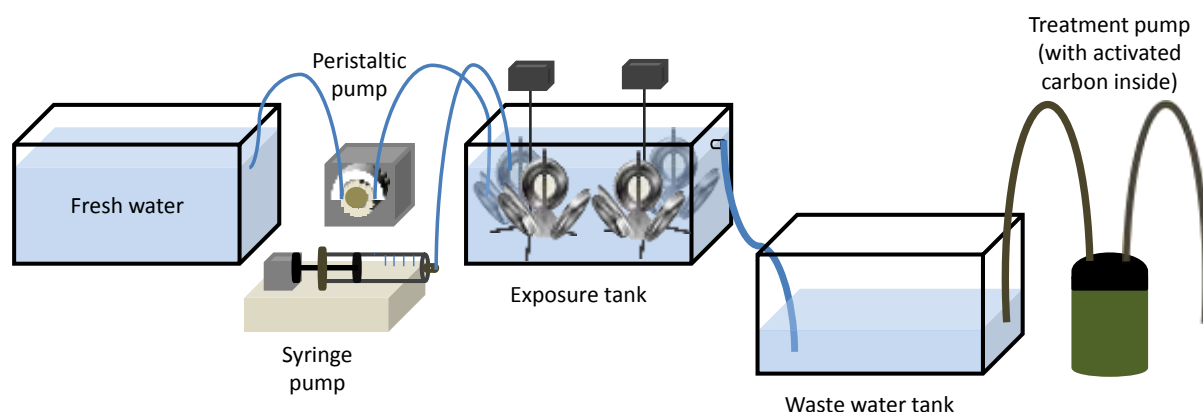


Figure 1: Experimental design for calibration

3. Results and discussion

3.1. Calibration in laboratory

3.1.1. Determination of sampling rates

Three accumulation trends were observed during this study: the expected linear accumulation which allows to determine easily analyte sampling rate (as chlortoluron), equilibrium state (as desmetryn) and lag effect (as flusilazole) affecting the first days of accumulation which do not permit to estimate sampling rate (Figure 2).

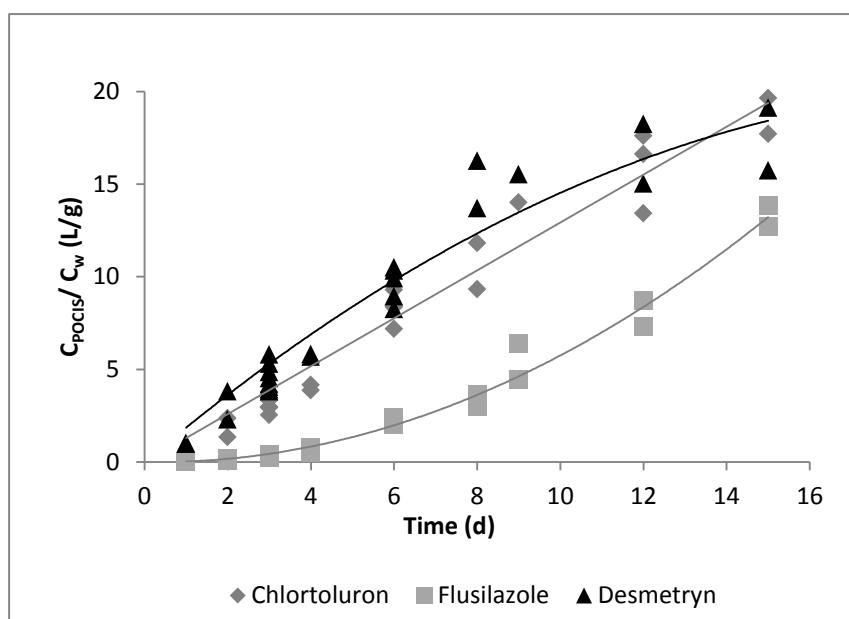


Figure 2: Examples of uptake profiles in POCIS

Except for azole compounds and desmetryn, most of the target compounds were accumulated linearly over the exposure period and their sampling rates could be determined. Results are shown in table 1. R_s values calculated from the slope of linear regression ranged from 0.10 l/d for DCPMU to 0.39 l/d for triadimenol.

Table 1: Sampling rates observed for target pesticides with linear uptake profile for classic and “dried” POCIS calibration (with a maximum of 9 days dried)

	R_s (l/d)	R_s “dried”* (l/d)		R_s (l/d)	R_s “dried”* (l/d)
atrazine	0.20	0.24	metobromuron	0.15	0.23
chlortoluron	0.26	0.33	myclobutanil	0.29	0.40
1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methylurea (DCPMU)	0.10	0.16	norflurazon	0.16	0.21
desethyl atrazine (DEA)	0.16	0.15	propramide	0.17	0.22
deisopropyl atrazine (DIA)	0.19	0.21	simazine	0.16	0.18
dimetomorph	0.30	0.47	simazine hydroxy	0.23	0.25
diuron	0.12	0.20	spiroxamine	0.29	0.31
hexaconazole	0.20	0.27	terbumeton desethyl	0.29	0.30
terbuthylazine hydroxy	0.38	0.42	terbuthylazine	0.20	0.23
iprovalicarb	0.24	0.28	terbuthylazine desethyl	0.21	0.23
metalaxyl	0.21	0.25	triadimenol	0.39	0.46

* R_s dried have been calculated, as the same way than classic R_s , from the slope of linear regression obtained with the accumulations observed for each duplicata of dried POCIS (considering that time of exposure of those POCIS was equivalent to their effective time passed in water : so dried 9 days = in water 6 days, dried 6 days = in water 9 days, dried 3 days = in water 12 days and dried 1 day = in water 14 days).

3.1.2. Influence of drying on accumulation

Drying increased R_s significantly (Kruskall Wallis test, $p = 0.05$) (Table 1). This could indicate that the uptake of analytes might be controlled by the membrane or by interparticulate diffusion instead of water boundary layer. Furthermore, when the POCIS device is dried and then put again in the water, there is a change of hydrodynamic conditions. This could have an impact on accumulation; indeed, several studies observed an increase of sampling rate resulting from a reduction of the thickness of water boundary layer under turbulent conditions systems [29] [30] [31]. Then, Kruskall Wallis test showed that even if there is a variability between dried and non dried accumulations in POCIS, the difference isn't significative : POCIS seems to be conservative (Figure 3).

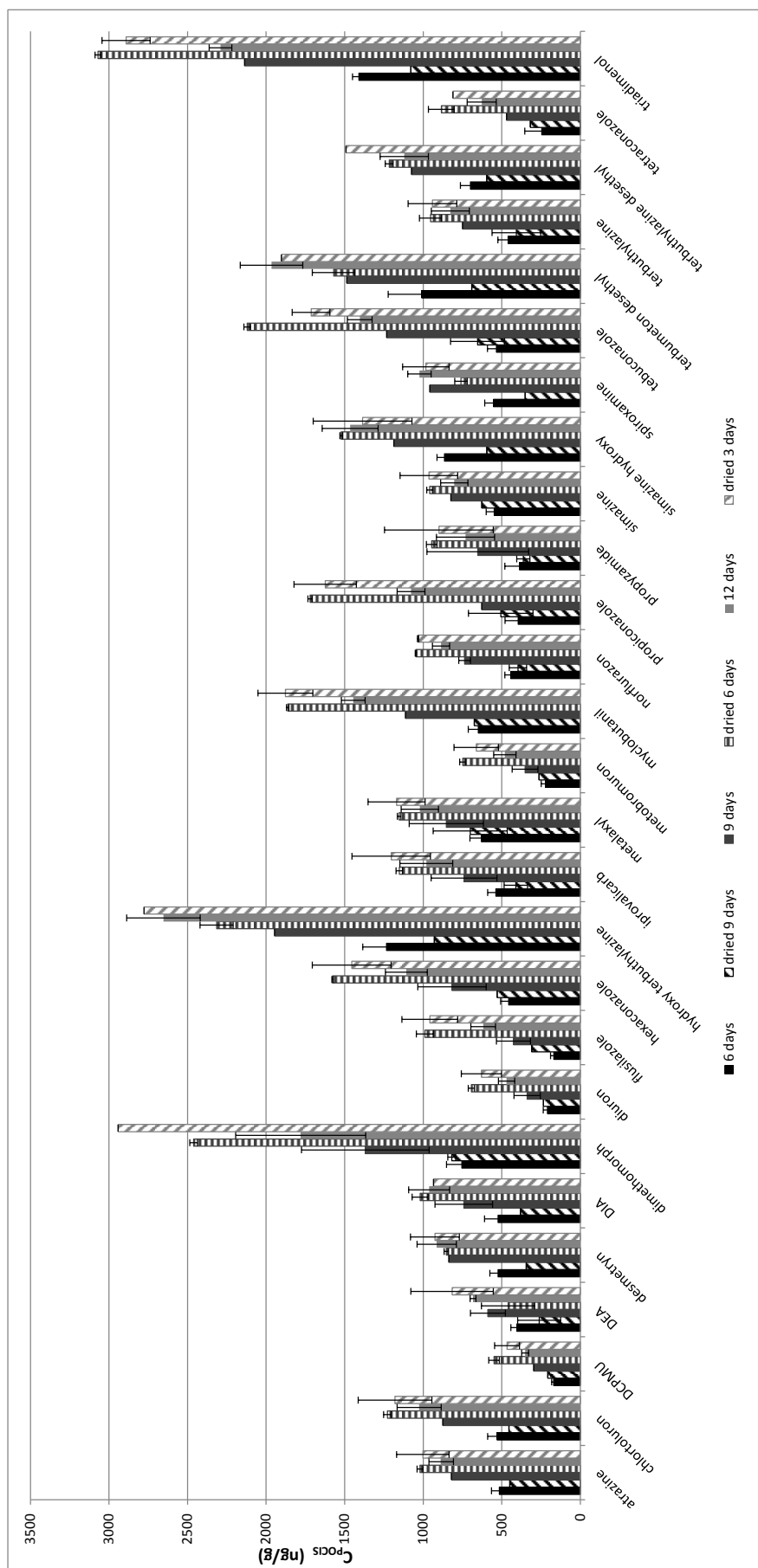


Figure 3: Comparison between non dried and dried POCIS

Performance reference compound approach for POCIS has been studied to test its efficiency to correct drying impact on accumulation. Table 2 presents results obtained for elimination rate constants without drying times.

Table 2: Elimination rate constants observed for classic POCIS calibration

	k_e (d ⁻¹)
caffeine C13	0.0535
DIA D5	0.0267
salbutamol D3	0.0223

To evaluate relevance of PRC approach, as an example water concentration of three targeted compounds have been estimated with POCIS.dried 3 days using classical R_s , and R_s corrected by PRCs (calculated from equation (3) with “in situ” is considered to be “dried” conditions). Those concentrations are then compared to the real concentration obtained analyzing aquarium water. Results are presented Figure 4.

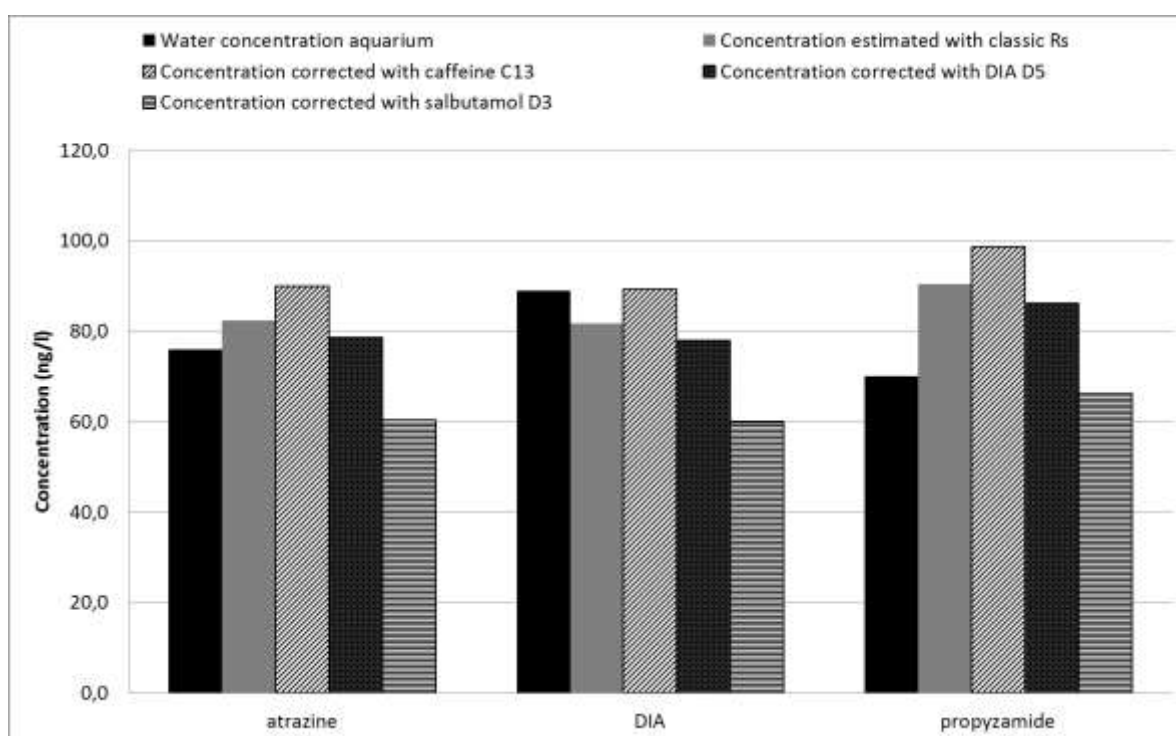


Figure 4 : Comparison between real water concentration and concentration estimated with R_s

Without PRC correction, concentrations in water can be under or overestimated. The use of PRC approach seems to be advantageous to obtain a reliable estimation of water concentration; the unique condition is to choose the suitable couple compound/PRC [32] [27]. Indeed, as we can see on Figure 4, atrazine concentration is better corrected with DIA D5, DIA concentration is better corrected with caffeine C13 and propyzamide is better corrected

with salbutamol D3. The use of PRC represents a way to use POCIS as a quantitative tool [33] [32].

3.2. Field exposure under mediterranean conditions

One deployment canister containing three POCIS were placed on each sample site from may 2013 to december 2013. Samplers were placed in manholes afterwards venturi devices equipped with automatic samplers. Due to mediterranean climate, samplers were sometimes out of water and dried during the exposure time of one month. After exposition, POCIS were retrieved and took back laboratory to be extracted and analyzed.

3.2.1. Comparison between active and passive sampling in case of constant flow

This section aims to compare both sampling methods in optimal conditions, that means in case of constant flow. Among all the sample sites, Paulhan is the closest of those conditions during may-june 2013 because of the amount of data available for active sampling (automated sampler). The hydrogramm and the frequency of sampling for both methods during this period are shown on Figure 5.

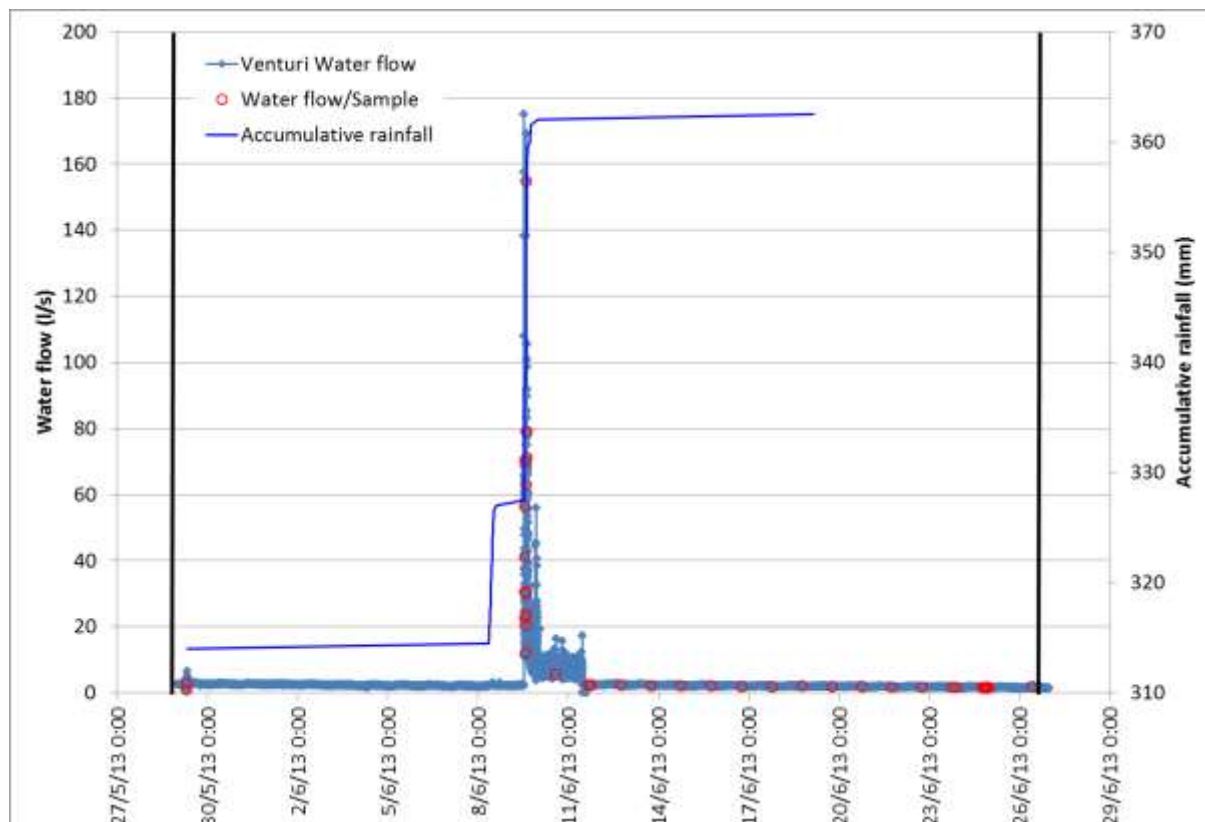


Figure 5 : Hydrogramm and frequency of active sampling from may to June 2013 in Paulhan (active samples are shown in red circles and black lines represent the period of POCIS exposure)

Time weighted average concentrations (TWAC) of targeted pesticides in the water were estimated by POCIS without and with correction by PRCs (respectively C_{POCIS} and $C_{\text{POCIS-DIA D5}}$, $C_{\text{POCIS-caffeine C13}}$ and $C_{\text{POCIS-salbutamol D3}}$). C_{POCIS} were obtained using classical R_s determined during the previous calibration and equation (1). $C_{\text{POCIS-DIA D5}}$, $C_{\text{POCIS-caffeine C13}}$ and $C_{\text{POCIS-salbutamol D3}}$ were obtained using R_{Scorr} for each PRC determined with equation (3). Concentrations estimated in water by POCIS couldn't be calculated for molecules with a equilibrium or lag effect uptake profile even if they were quantified in POCIS devices. Then concentrations in the water were also obtained with automatic sampler.

C_{POCIS} , $C_{\text{POCIS-DIA D5}}$, $C_{\text{POCIS-caffeine C13}}$ and $C_{\text{POCIS-salbutamol D3}}$ are TWAC. To compare both sampling methods, mean concentrations in water had to be calculated for automatic samples ($C_{\text{autosampler}}$). During the exposure time of the triplicata of POCIS (29th may-26th june 2013), 42 samples were obtained by active sampling and were used to calculate $C_{\text{autosampler}}$. Mean concentrations for POCIS were calculated with 2 POCIS only because the third POCIS seems not to have accumulated as others probably due to too low level of water.

DCPMU, DIA, dimetomorph, diuron, iprovalicarb, propyzamide, terbumeton desethyl and terbuthylazine were detected in POCIS extracts but not in waters from automated sampler (Table 3). As an indication, LQ values are given into brackets in Table 3.

Table 3: Mean concentrations in water obtain for the different sampling devices in Paulhan between 29th may and 26th june 2013

	Concentration (ng/L)				
	$C_{\text{autosampler}}$	C_{POCIS}	$C_{\text{POCIS-DIA D5}}$	$C_{\text{POCIS-caffeine C13}}$	$C_{\text{POCIS-salbutamol D3}}$
DCPMU	<LQ (1,9)	1,3	10,4	2,5	2,1
DIA	<LQ (3,1)	4,0	31,0	7,4	6,3
dimethomorph	<LQ (0,4)	0,5	3,9	0,9	0,8
diuron	<LQ (0,5)	1,1	8,5	2,0	1,7
terbuthylazine hydroxy	118,8	41,6	322,5	77,0	65,3
iprovalicarb	<LQ (0,2)	0,8	5,8	1,4	1,2
metalaxyl	178,7	5,3	41,4	9,9	8,4
myclobutanil	205,0	6,9	53,3	12,8	10,7
propyzamide	<LQ (0,7)	1,6	12,3	2,9	2,5
simazine hydroxy	30,0	11,9	92,2	22,0	18,6
spiroxamine	102,8	1,8	14,1	3,4	2,8
terbumeton desethyl	<LQ (0,8)	23,4	181,9	43,5	36,6
terbuthylazine	<LQ (0,2)	2,0	15,3	3,7	3,0
terbuthylazine desethyl	87,5	15,0	116,8	28,0	23,4
triadimenol	4060,0	36,6	284,5	68,0	57,4

We can observe that $C_{\text{POCIS-caffeine C13}}$ and $C_{\text{POCIS-salbutamol D3}}$ are always closer to C_{POCIS} than $C_{\text{POCIS DIA D5}}$: the first ones are almost twice bigger than C_{POCIS} when $C_{\text{POCIS DIA D5}}$ is bigger almost 8 times. Those differences are due to higher desorption of caffeine C13 (both *in situ* and in laboratory) and higher desorption of salbutamol D3 on field than DIA D5. As a consequence, correction factor is higher so estimation of concentration is lower for caffeine C13 and salbutamol D3 than for DIA D5 (equations (1) and (3)).

We can note that $C_{\text{autosampler}}$ are always higher or included in the range of values of concentrations estimated with POCIS.

In a previous work, analysis of POCIS membrane extracts from a calibration study showed a high affinity of ureas (DCPMU, diuron), azoles (myclobutanil), DIA, dimethomorph, propyzamide and terbuthylazine for the POCIS membrane. $C_{\text{POCIS/POCIS-PRC}}$ are estimated only based on sorbent extract (field membranes haven't been extracted); so they could be underestimated for those molecules.

Then, POCIS samples compounds from the dissolved water phase and eventually from colloids [34] [35] due to the POCIS membrane cut-off (pore size 0,1 μm). The extreme rainfall events and the nature of soil (calcareous and silty) on the sampling site favour Hortonian run-off and minimize infiltration phenomenon [36]. Erosion linked to the run-off is also a part of pesticides transfer to water cause of the leading of soil particles where some pesticides are adsorbed according to their physico-chemical properties [37]. So, this part of pesticides could not be extracted with POCIS and conduct to an underestimation of concentrations in water with POCIS.

During water samples storage, several chemical reactions (as oxidization, photolysis, precipitation, hydrolysis), biodegradation and phenomena of adsorption on suspended matter or on vials could happen. As an indication, aqueous dissipation half life of terbuthylazine is 6 days, of diuron is 8,8 days, of dimethomorph is 10 days and of propyzamide is 21 days [38]. Those low half life could explain that we don't find them in water samples from automatic sampler because of degradation. Passive sampling presents a real advantage compare to automatic sampling because of the extraction *in situ* of compounds which limits degradation phenomena and which have the other advantage to access to lower quantities of compounds (preconcentration).

The use of POCIS to estimate water concentration require a good knowing of conditions of exposure in catchments (climate, type of soil, hydrology) for a better understanding of the pesticides transfer mechanisms between soil and water and inside the POCIS. To be more exhaustive, particulate phase and POCIS membranes have to be analyzed. POCIS is a good tool to evaluate the water quality of a site (qualitatively and at least semi-quantitatively thanks to PRC approach with the good couple compound/PRC) and is additional to active sampling.

3.2.2. Comparison between active and passive sampling in case of intermittent flow

On each sampling site, several hydrological records have been followed : venturi water flow, water flow for each automated sample and accumulative rainfall. Those data give an indication about the conditions of POCIS devices exposure from may to december 2013.

On this period, both water and POCIS samples have been collected and analyzed. To be comparative, concentrations in water have been estimated from POCIS data using equation (1) with R_s dried obtained with previous calibration. Thus, to evaluate the influence of drying periods during POCIS exposure and compare it with laboratory studies, mean concentrations have been calculated with autosampler data to be in agreement and comparative with mean concentrations obtained with POCIS.

Results are shown only for pesticides quantified in automated samples and POCIS devices.

Paulhan catchment case :

From may to december 2013, Paulhan catchment knew two rainfall events : on 09th june and on 04th october. The hydrogramm and the frequence of sampling for both methods during this period are shown on Figure 6. Six triplicates of POCIS have been exposed during this campaign. We can observe that only three of them were exposed at the same time there were automatic samples collected (those periods are highlighted in red on the hydrogramm) : from 29th may to 26th june, from 23rd september to 5th november and from 5th november to 3rd december.

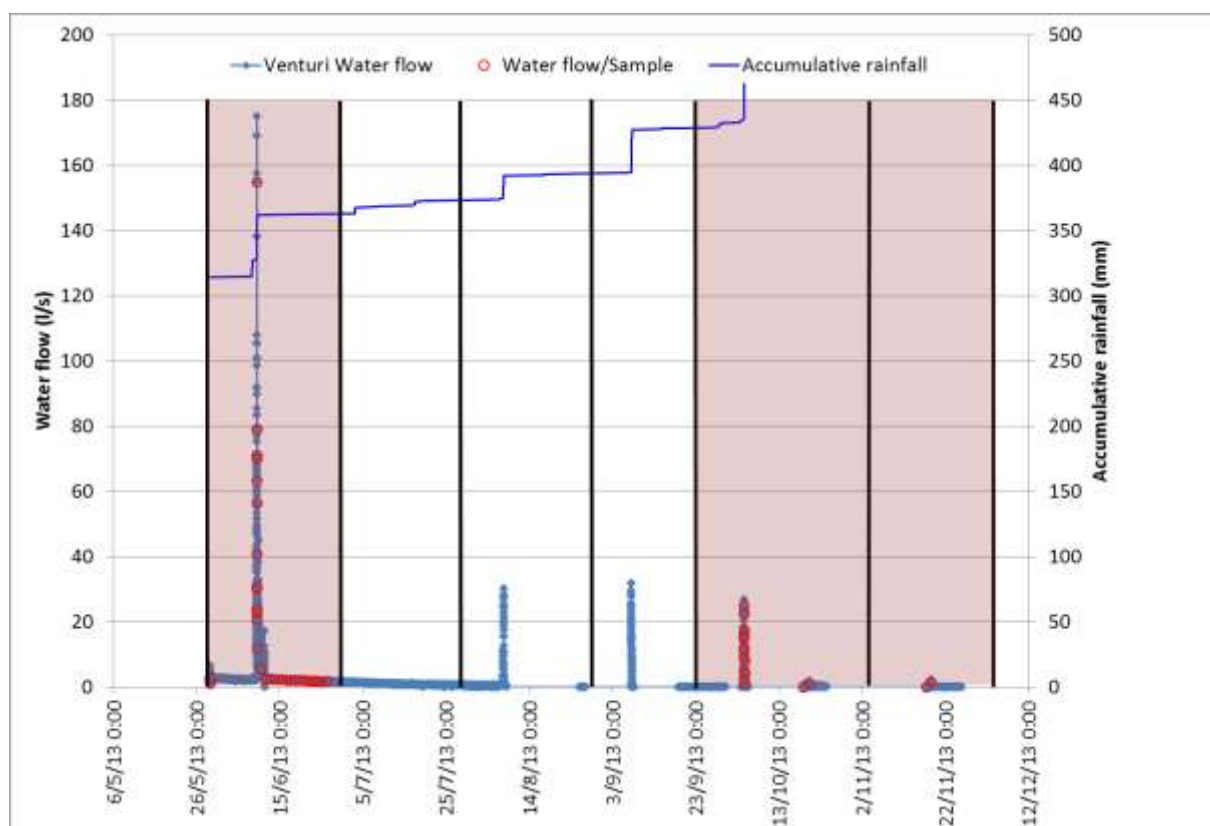


Figure 6 : Hydrogramm and frequence of active sampling from may to december 2013 in Paulhan (active samples are shown in red circles and black lines represent the periods of POCIS exposure)

DCPMU, DIA, diuron, myclobutanil, propyzamide, and spiroxamine were detected in POCIS extracts but not in waters from automated sampler (Table 4). As an indication, LQ values are given into brackets in Table 4.

Table 4: Mean concentrations in water obtain for the different sampling devices in Paulhan from 29th may to 26th june, from 23rd september to 5th november and from 5th november to 3rd december.

	29/05/13 - 26/06/13	23/09/13 - 05/11/13	05/11/13 - 03/12/13
DCPMU	<LQ (1,86)	19,5	
DCPMU (POCIS)	1,3	2,0	
DIA	<LQ (3,07)	<LQ (3,07)	5,0
DIA (POCIS)	3,6	2,0	8,1
Diuron	<LQ (0,45)	28,8	<LQ (0,45)
Diuron (POCIS)	0,7	3,6	0,6
terbuthylazine hydroxy	118,8	47,0	27,0
terbuthylazine hydroxy (POCIS)	37,6	38,5	20,7
Metalaxyl	178,7	15,7	6,0
Metalaxyl (POCIS)	4,5	4,6	0,4
Myclobutanil	205,0	76,0	<LQ (0,27)
Myclobutanil (POCIS)	5,0	4,9	0,4
Simazine hydroxy	30,0	18,5	14,0
Simazine hydroxy (POCIS)	10,9	16,7	12,7
Spiroxamine	102,8	<LQ (0,11)	<LQ (0,11)
Spiroxamine (POCIS)	1,7	0,6	0,1
Terbuthylazine desethyl	87,5	7,3	10,0
Terbuthylazine desethyl (POCIS)	13,7	5,2	10,1
Triadimenol	4060,0	573,3	24,0
Triadimenol (POCIS)	31,1	71,8	1,7

For all periods considered, we can observe higher water concentration values with active sampling than with passive sampling. It could be the sign that automatic sampler follows an inadpted programm which oversamples during a rise and undersamples in the base flow. Those differences could be also due to a bad capacity of POCIS devices to sample compounds during a period of strong flow. Indeed, rise is higher from 29th may to 26th june than rise from 23rd september to 5th november itself higher than rise from 5th november to 3rd december (Figure 6). The same tendency is observed on water concentrations determined by active and passive sampling (Table 4).

Comparison of both sampling method is done on Figure 7 for low (from 23rd september to 5th november and from 5th november to 3rd december). and high flow (from 29th may to 26th june). For pesticides undetected, LQ values are used for the comparison. On graphs $C_{\text{autosampler}}$ are reported on the abscissa and C_{POCIS} on the ordinate ; $C_{\text{autosampler}}$ values are put in order from the smallest to the largest to compare it with C_{POCIS} values. Closer are graphs of the

fonction $y=x$, lower is the difference between values obtained by active and passive sampling. Triadimenol values are not reported on graphs because of high values of $C_{\text{autosampler}}$ and the big difference observed with C_{POCIS} for this molecule.

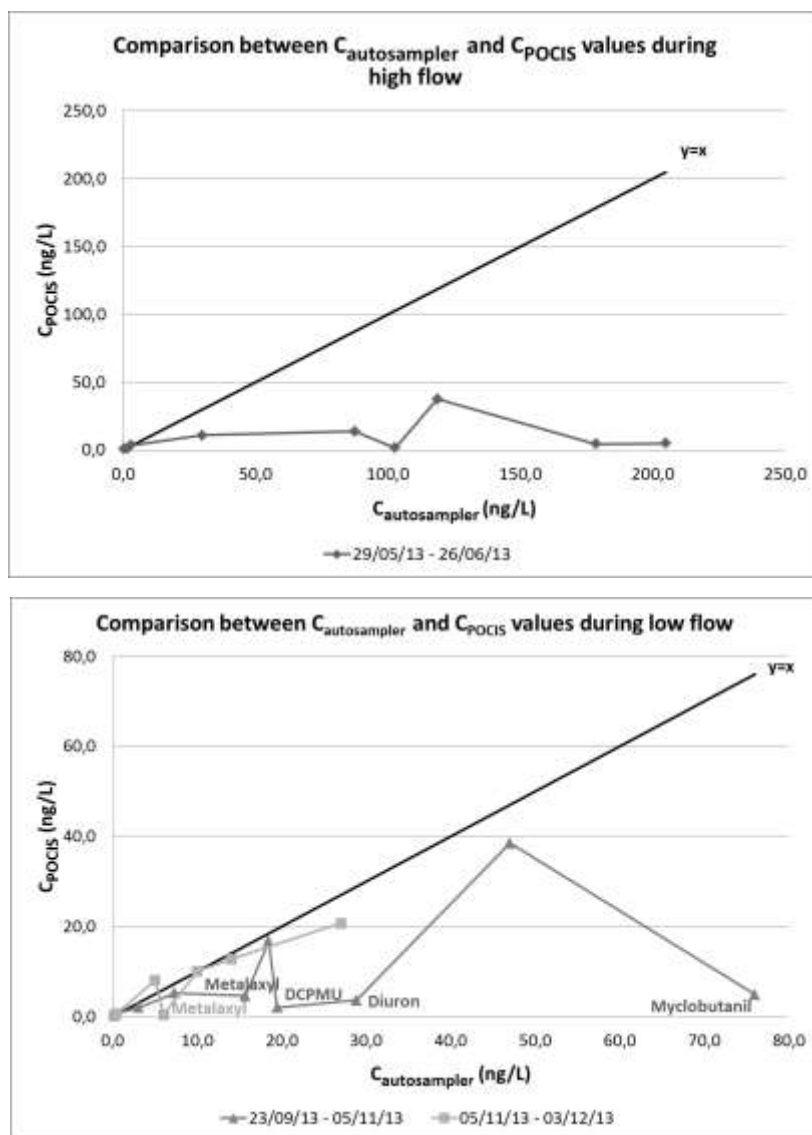


Figure 7 : Comparison between active and passive sampling in condition of high and low flow in Paulhan

In period of high flow, deviation between both sampling methods is important for all the molecules. In period of low flow, we can observe lower differences particularly from 5th november to 3rd december except for some molecules where differences were still important (DCPMU, diuron, myclobutanil from 23rd september to 5th november and metalaxyl, triadimenol for both low flow periods). So, the evaluation of water concentration using POCIS seems to be less representative of real pollution in case of high flow than in case of

low flow. First, this shows the importance of the choice of calibration parameters (hydrodynamic conditions, temperature...) to evaluate water concentration with POCIS. In our case, low flow results are closer to $C_{\text{autosampler}}$ because of conditions of POCIS exposure similar to those used during the calibration in laboratory [20].

Second, it could be due to a bad capacity of POCIS to integrate pollution peaks. Integration of a pollution peak by passive samplers depends on several factors as physico-chemical properties of targeted compounds ; time, intensity of the pollution peak and its position in exposure period of passive sampler [39]. Lag phase observed for some molecules (DCPMU, diuron...) and affinity of some molecules for the POCIS membrane (DCPMU, diuron, myclobutanil, DIA...) could explain the no or incomplete consideration of pollution peaks. If the duration and the intensity of the peak lead to a rapid equilibrium , a reverse diffusion of compounds from the sorbent to the water could happen and explain an underestimation of concentrations (it could be the case for terbuthylazine hydroxy, almost at equilibrium during the calibration study).

Puissalicon catchment case :

From may to december 2013, Puissalicon catchment knew several rainfall but data on automatic sampler are only available for the rise on 04th october and for a sample in base flow on 18th november. The hydrogramm and the frequency of sampling for both methods during this period are shown on Figure 8. Among the six triplicates of POCIS exposed during this campaign, only two of them are used to be compared to automatic samples collected at the same time (those periods are highlighted in red on the hydrogramm) : from 23rd september to 22nd october and from 22nd october to 3rd december.

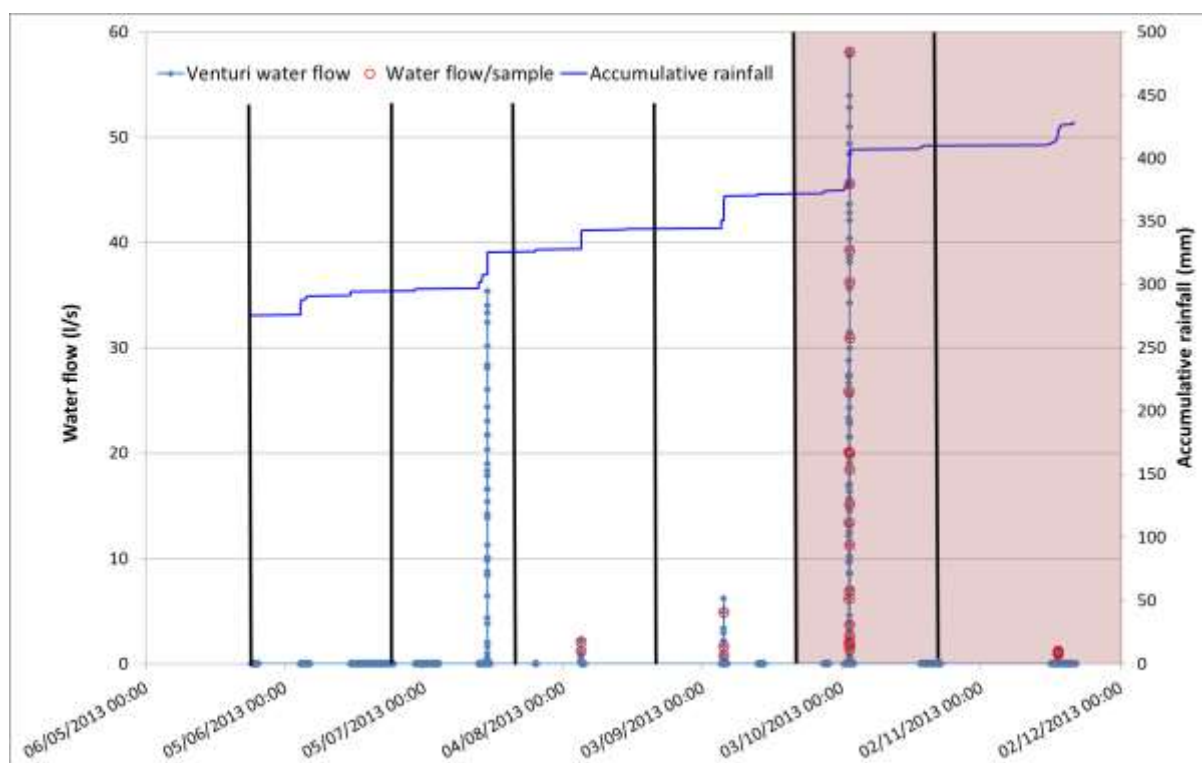


Figure 8 : Hydrogramm and frequency of active sampling from may to december 2013 in Puissalicon (active samples are shown in red circles and black lines represent the periods of POCIS exposure)

Iprovalicarb, metalaxyl, and triadimenol were detected in POCIS extracts but not in waters from automatic sampler ; triadimenol was detected in waters from automatic sampler but not in POCIS from 23rd september to 22nd october (Table 5). As an indication, LQ/LD values are given into brackets in Table 5.

Table 5: Mean concentrations in water obtain for the different sampling devices in Puissalicon from 23rd september to 22nd october and from 22nd october to 3rd december.

	23/09/13 - 22/10/13	22/10/13 - 03/12/13
DIA	0,30	
DIA (POCIS)	0,74	
Terbuthylazine hydroxy	0,25	0,03
Terbuthylazine hydroxy (POCIS)	0,91	0,51
Iprovalicarb	<LQ (0,23)	<LQ (0,23)
Iprovalicarb (POCIS)	2,74	0,39
Metalaxyl	18,51	<LQ (0,29)
Metalaxyl (POCIS)	16,60	87,19
Myclobutanil	0,27	0,09
Myclobutanil (POCIS)	0,29	1,76
Propyzamide	0,58	0,02
Propyzamide (POCIS)	3,84	0,52
Simazine	3,85	
Simazine (POCIS)	6,00	
Simazine hydroxy	0,50	0,06
Simazine hydroxy (POCIS)	2,60	1,89
Spiroxamine	0,01	0,01
Spiroxamine (POCIS)	0,45	0,56
Triadimenol	0,05	<LD (0,91)
Triadimenol (POCIS)	< LQ (0,03*)	0,91

* $LQ_{POCIS} = (LQ_{\text{sorbent}} * M_{POCIS}) / (R_S \text{ dried} * t)$ where M_{POCIS} is the mass of sorbent (g) ; $R_S \text{ dried}$ is the sampling rate for POCIS « dried » (L/d) and t is the time of exposure of POCIS device

For the first period corresponding to a little rise, we can observe that C_{POCIS} is either slightly higher or equivalent than $C_{\text{autosampler}}$. For the second period, corresponding to a sampling in the base flow, C_{POCIS} is either slightly higher than $C_{\text{autosampler}}$ except for metalaxyl where C_{POCIS} is really higher than $C_{\text{autosampler}}$. POCIS device seems to have integrated the pollution peak of the 4th october. Metalaxyl high value in POCIS from 22nd october to 3rd december could show a degradation of the compound in automatic sample during its conservation. All those results are obtained in period of low flow and confirm observations done in the case of Paulhan catchment.

Roujan catchment case :

From may to december 2013, Roujan catchment knew two rainfall events : on 08-09th june and on 04th october. The hydrogramm and the frequency of sampling for both methods during

this period are shown on Figure 9. Six triplicates of POCIS have been exposed during this campaign. We can observe that only two of them were exposed at the same time there were automatic samples collected (those periods are highlighted in red on the hydrogramm) : from 29th may to 26th june and from 23rd september to 5th november.

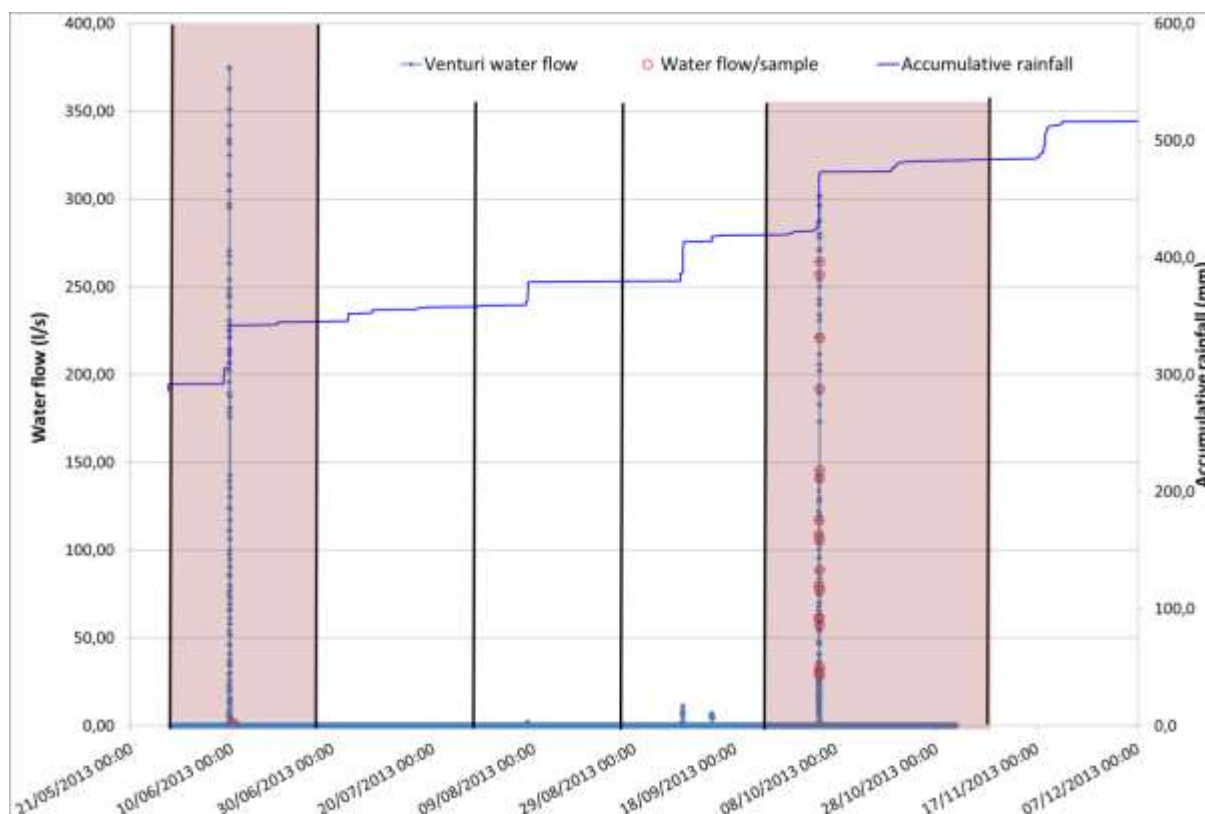


Figure 9 : Hydrogramm and frequence of active sampling from may to december 2013 in Roujan (active samples are shown in red circles and black lines represent the periods of POCIS exposure)

For the first period, all molecules were detected in POCIS extracts but not in water from automatic sampler ; for the second period, simazine hydroxy was detected in water from automatic sampler but not in POCIS and terbuthylazine was detected in POCIS but not in water coming from automatic sampler (Table 6). As an indication, LQ/LD values are given into brackets in Table 6.

Table 6: Mean concentrations in water obtain for the different sampling devices in Roujan from 29th may to 26th june and from 23rd september to 5th november.

	29/05/13 - 26/06/13	23/09/13 - 05/11/13
Diuron	<LD (0,13)	0,16
Diuron (POCIS)	0,07	0,02
DCPMU	<LD (0,56)	0,07
DCPMU (POCIS)	0,94	0,25
Terbuthylazine hydroxy	<LD (0,07)	0,12
Terbuthylazine hydroxy (POCIS)	0,02	0,01
Metalaxyl	<LQ (0,43)	1,76
Metalaxyl (POCIS)	7,12	0,59
Myclobutanil	<LQ (1,59)	0,39
Myclobutanil (POCIS)	17,38	1,24
Propyzamide	<LQ (0,65)	0,02
Propyzamide (POCIS)	8,05	1,82
Simazine hydroxy	<LD (0,59)	0,11
Simazine hydroxy (POCIS)	0,16	<LQ (0,02)*
Terbuthylazine	<LQ (0,23)	<LQ (0,23)
Terbuthylazine (POCIS)	5,41	0,98
Terbuthylazine desethyl	<LQ (1,45)	0,01
Terbuthylazine desethyl (POCIS)	1,01	0,40
Triadimenol	<LQ (4,00)	1,26
Triadimenol (POCIS)	21,95	2,85

* $LQ_{POCIS} = (LQ_{sorbent} * M_{POCIS}) / (R_S \text{ dried} * t)$ where M_{POCIS} is the mass of sorbent (g) ; $R_S \text{ dried}$ is the sampling rate for POCIS « dried » (L/d) and t is the time of exposure of POCIS device

For the first period, there was only one active sample available in the base flow on 10th june. after the peak pollution. This could explain the high difference with passive sampling. So, POCIS device seems to have integrated the peak pollution. For the second period, C_{POCIS} were close to $C_{autosampler}$ (either higher or lower than C_{POCIS}). On this period, only active samples were available during the rise on 4th october. POCIS device seems still integrate the pollution peak.

All those results have to be qualified because mean concentrations calculated with automatic sampling results are not always realistic. POCIS presents an advantage compare to active sampling : when molecules are adsorbed on sorbent, there are less affected by degradation. Those results also shown the necessity to calibrate POCIS in the same conditions of exposure on the field to be more representative and the necessity to study integration of pollution peaks by POCIS device.

3.2.3. Pesticide contamination in the catchments

Results are given in ng/g of sorbent for a qualitative angle of pesticide contamination in the sampling sites more realistic than a quantitative angle because of modifications of hydrodynamic conditions during exposure. For each site, triplicata are not always analogous propably due to low levels of water and drying periods.

At all the three sampling sites, triazines and their metabolites were detected (Figure 10) . Paulhan catchment is the most contaminated site in triazines with 9 of the 10 targeted triazines.

High amounts of simazine and its metabolite simazine hydroxy, terbuthylazine and both metabolites terbuthylazine desethyl and hydroxy terbuthylazine and DIA were detected in each site.

Simazine concentrations ranged from 16 ng/g of sorbent (summer 2014) to 684 ng/g of sorbent (summer 2013) in Puissalicon catchment and from 15 to 94 ng/g of sorbent (summer 2013) in Roujan catchment. In Paulhan catchment, simazine was detected in all the POCIS and ranged from 63 to 1677 ng/g of sorbent. Simazine is forbidden since 2003 and is moderately persistent in soils with half-life of 60 days but the molecule is persistent in water sometimes more than one year. However, those high amount of simazine and her frequency of detection in the POCIS extract could also indicate an illicit use of this molecule .

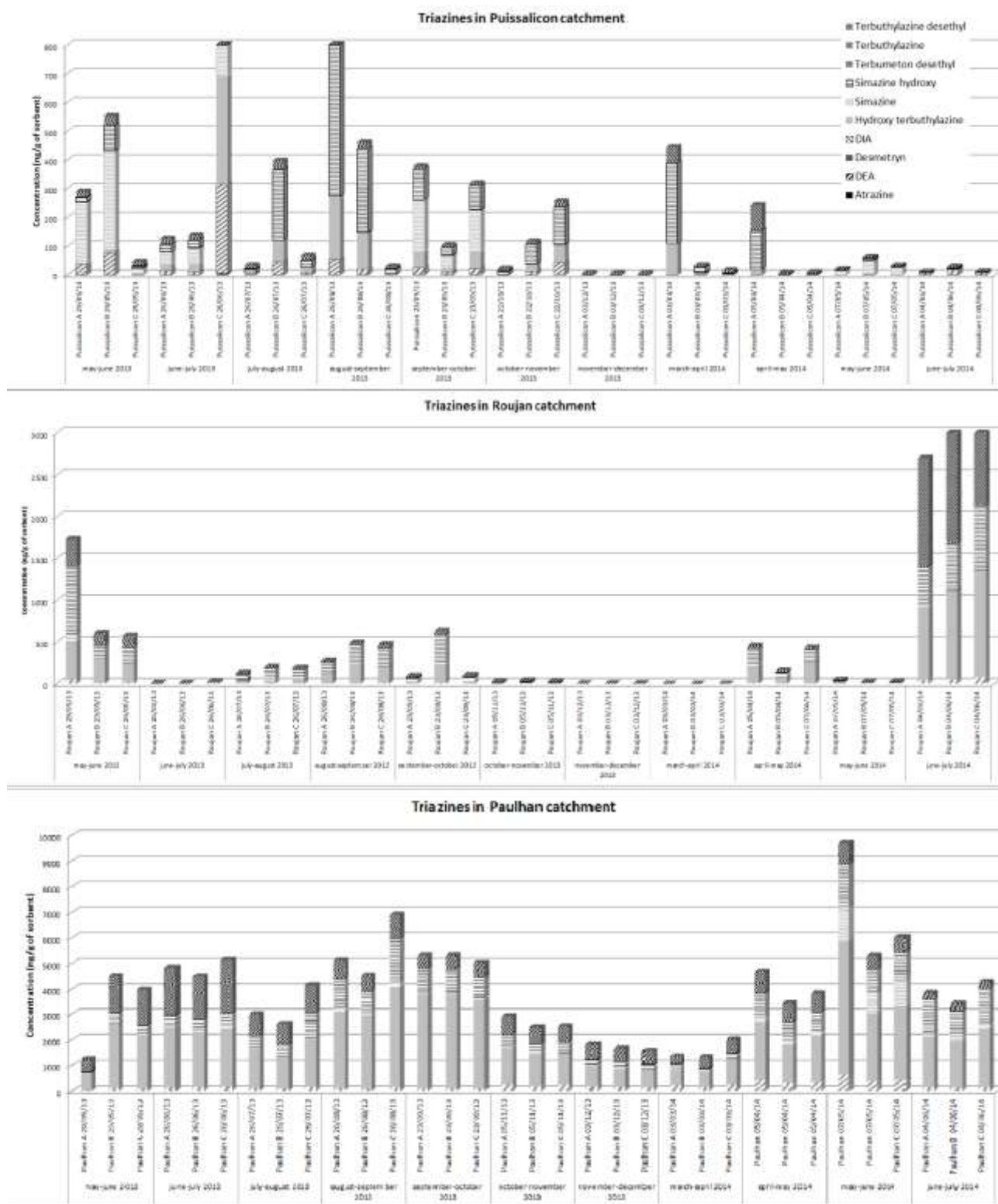
Utilisation of terbuthylazine for the weeding in vineyards was forbidden in 2003 and the molecule have a soil half-life of 46 days. Terbuthylazine was detected in all site with a maximum of 765 ng/g of sorbent in Roujan catchment (summer 2014). As for the simazine, this high levels could have several origins like illicit use but also a washing of some reserves in the soil.

DIA is a metabolite of atrazine but also a simazine metabolite and its detection could result from a combination of a residual use of atrazine (which is not detected in the sample sites) and a degradation of simazine use.

Metabolites of those triazines are detected at upper amount than their mother molecules. This could support the hypothesis of an illicit use.

Sampling sites are also contaminated in triazoles (Figure 11). Flusilazole, propiconazole, tetraconazole are at least detected one time in each sampling sites. High amounts of tebuconazole, myclobutanil and triadimenol were detected in each sampling site.

Tebuconazole concentrations ranged from 3 ng/g of sorbent to 15031 ng/g of sorbent (summer 2013) in Puissalicon catchment and from 1 ng/g of sorbent (autumn 2013) to 26308 ng/g of sorbent (summer 2014) in Roujan catchment. In Paulhan catchment, tebuconazole was detected in all the POCIS with a maximum of 45591 ng/g of sorbent during summer 2014. Myclobutanil was detected at maxima levels of 578 ng/g of sorbent in Puissalicon catchment, 2166 ng/g of sorbent in Roujan catchment and 2050 ng/g of sorbent in Paulhan catchment. Those molecules are used as fungicides; tebuconazole, myclobutanil and triadimenol are typically used to treat vineyards against black rot and oïdium (commercial formulations could be : Abilis, Expadrion, Corail, Irvy, Licorne or Systhane products). Those kind of treatment is in agreement with the presence in all the Languedoc Roussillon region of oïdium and spots of contaminations in black rot observed for 2014 [40].



528

Figure 10: Triazine concentrations in sample sites

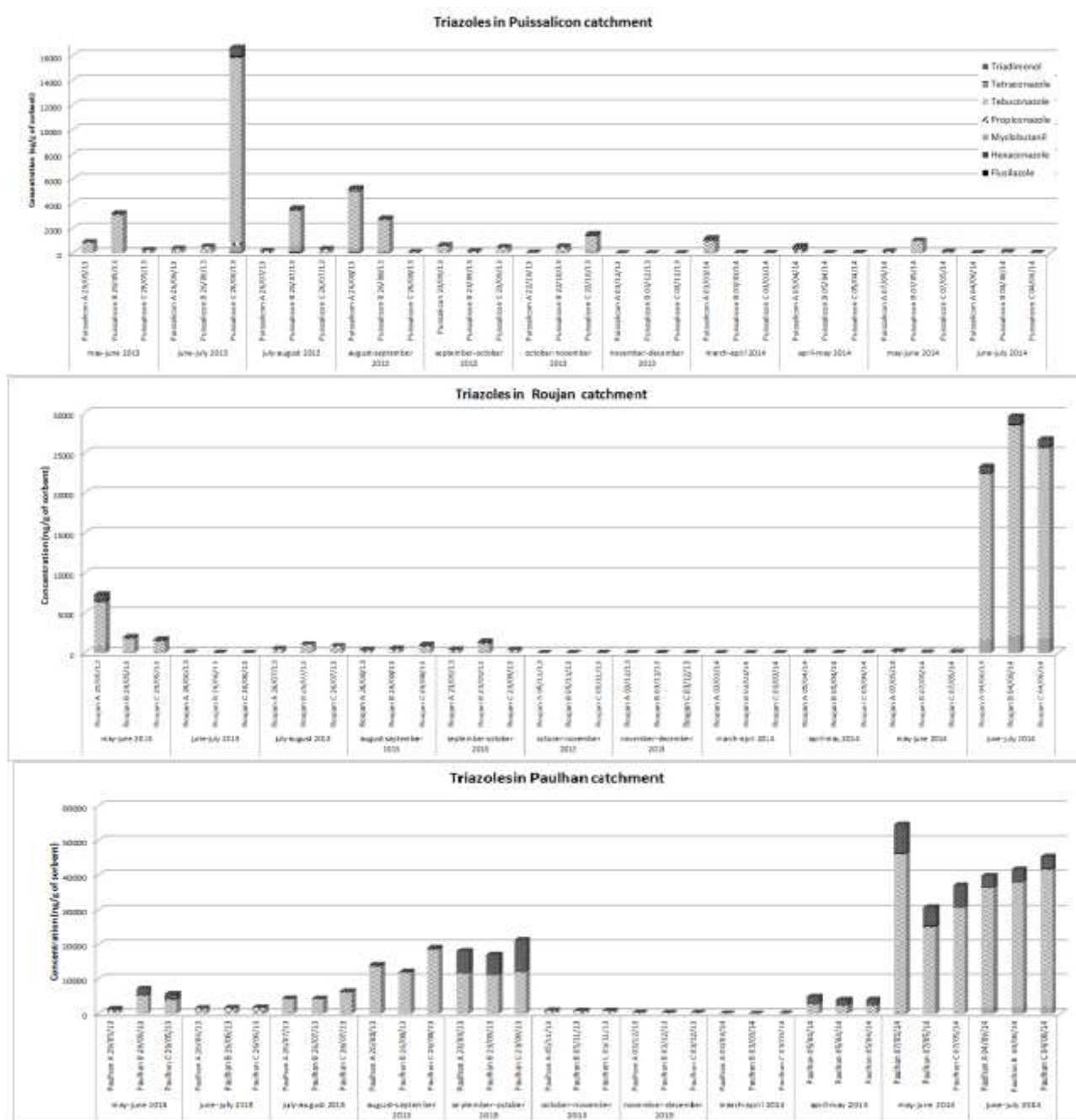


Figure 11: Triazole concentrations in sample sites

Ureas are less present in sampling sites than the other families of pesticides. The most detected ureas were diuron and its metabolite DPMU. Diuron is a persistent and mobile pesticide forbidden in 2008. The low amounts found in sample sites could show that diuron concentrations are coming from residual use. As it was the case for triazines and triazoles, Paulhan catchment is the most impacted site for ureas (Figure 12).

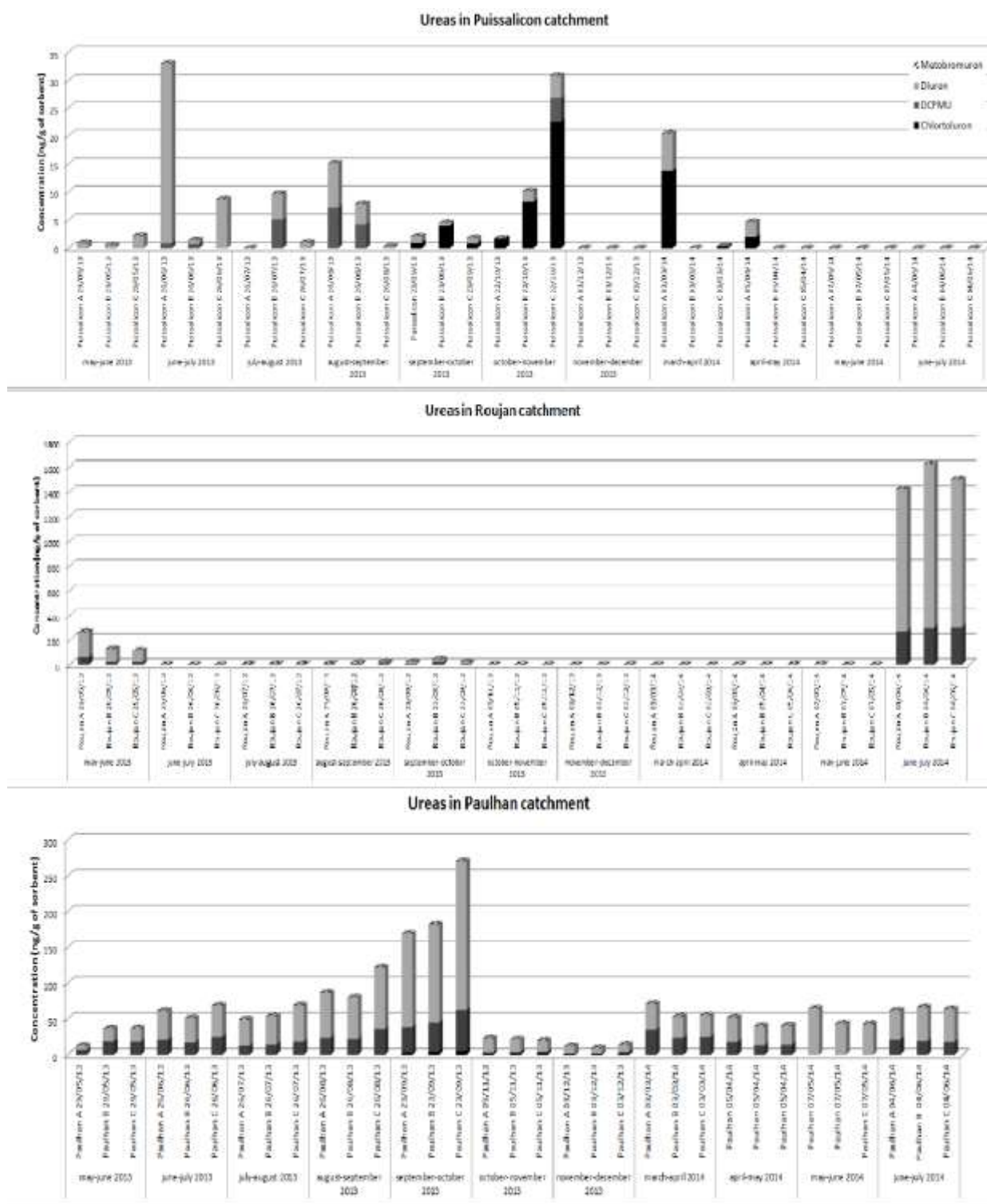


Figure 12: Urea concentrations in sample sites

Other pesticides and morpholines have been searched in catchments. The most detected morpholine was spiroxamine (Figure 13) used to treat oïdium in commercial formulations Hoggar and Prosper. A maximum of 6385 ng/g of sorbent was detected in Roujan catchment (summer 2014).

High amounts of metalaxyl were found in all the sites (Figure 14) with a maximum observed in Roujan catchement (6067 ng/g of sorbent in summer 2014). Metalaxyl is used to fight mildiou which is spread on all the region in 2014 [40].

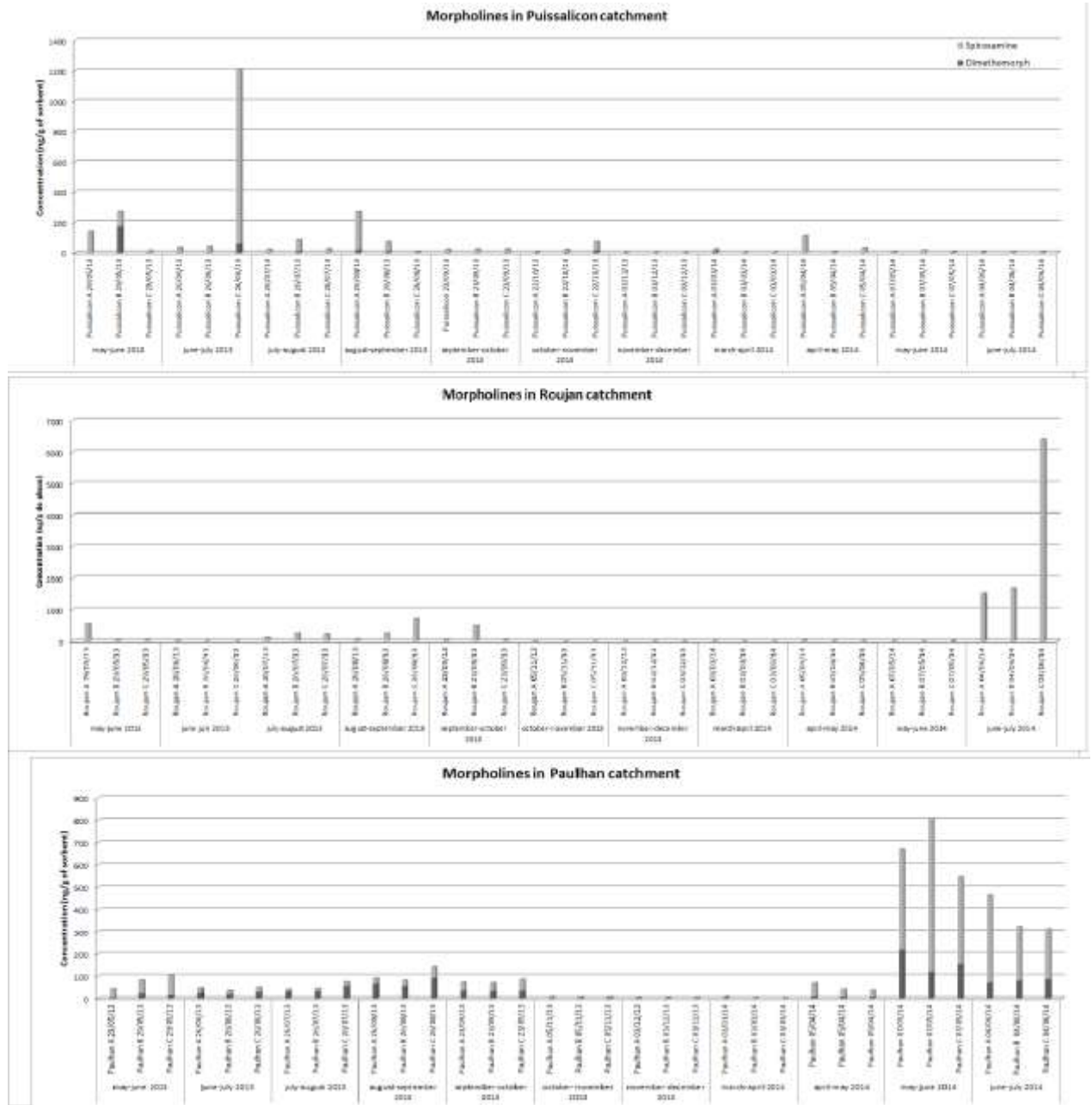


Figure 13: Morpholine concentrations in sample sites

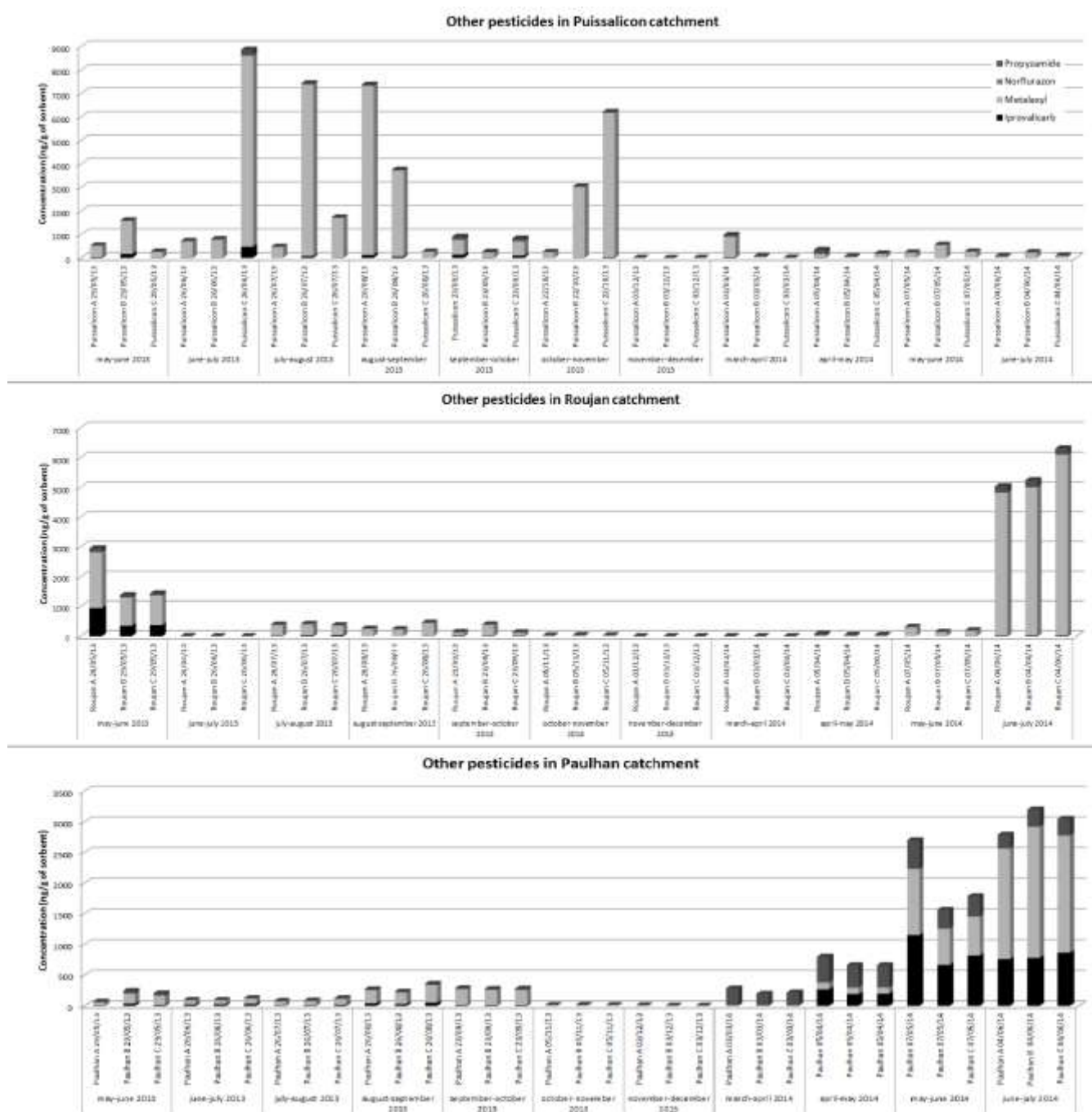


Figure 14: Other pesticide concentrations in sample sites

Results obtained in all the sites for different families of pesticides showed that Paulhan catchment is the most contaminated site.

Seasonal patterns of pesticide occurrence appear with high levels of pesticides in summer (from May to August) and the beginning of autumn (from September to October) and low levels (or even no level) of pesticides in winter and beginning of spring (from November to March).

Conclusion

POCIS device represents an interesting tool to monitor in a qualitative way pesticides in catchment areas submitted to Mediterranean climate and offers advantages over automated sampling (preconcentration abilities, traces pesticides monitoring). But, because of environmental conditions as hydrodynamic changes during the accumulation which could affect the kinetic uptake behaviour, POCIS cannot be use as a robust and reliable quantitative sampling as it's the case under Mediterranean climate but it can be use as a semi quantitative tool with a good choice of PRC and with a previous calibration in the same conditions encountered on field (ideal calibration will be an *in situ* calibration). Studies of the behaviours of molecules under different environmental conditions, PRC approach and integration of pollution peaks by POCIS have to be developed in future studies.

Acknowledgements

The authors would like to thank Xavier Louchart and Eurofins IPL Sud for their technical support.

This study has been carried out with financial support from the French National Research Agency (ANR) in the frame of the Investments for the future Programme, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABX-45). Nathalie Desgranges gratefully acknowledges the “Agence Nationale de la Recherche et de la Technologie”, Eurofins IPL Sud, Languedoc Roussillon region, « Transferts LR » and Oséo for their financial support.

References

- [1] Agreste, “Statistique Agricole Annuelle 2012-2013,” 2014. [Online]. Available: <http://agreste.agriculture.gouv.fr/enquetes/statistique-agricole-annuelle-saa/>.
- [2] INSEE, “Utilisation du sol en 2013,” 2013.
- [3] Agreste, “Indices de fréquence de traitement de l'enquête sur les pratiques phytosanitaires en viticulture.” 2013.
- [4] A. Dubois and L. Lacouture, “Les pesticides dans les eaux douces par secteur hydrographique et par nappe,” 2014.
- [5] Parlement Européen, *Directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000*. 2000.
- [6] M. Koureas, A. Tsezou, A. Tsakalof, T. Orfanidou, and C. Hadjichristodoulou, “Increased levels of oxidative DNA damage in pesticide sprayers in Thessaly Region

- (Greece). Implications of pesticide exposure.,” *The Science of the total environment*, vol. 496C, pp. 358–364, Aug. 2014.
- [7] P. Fantke, R. Friedrich, and O. Jolliet, “Health impact and damage cost assessment of pesticides in Europe.,” *Environment international*, vol. 49, pp. 9–17, Nov. 2012.
- [8] J. P. Dietrich, A. L. Van Gaest, S. A. Strickland, and M. R. Arkoosh, “The impact of temperature stress and pesticide exposure on mortality and disease susceptibility of endangered Pacific salmon.,” *Chemosphere*, vol. 108, pp. 353–9, Aug. 2014.
- [9] J. J. Rasmussen, P. Wiberg-Larsen, A. Baattrup-Pedersen, R. J. Monberg, and B. Kronvang, “Impacts of pesticides and natural stressors on leaf litter decomposition in agricultural streams.,” *The Science of the total environment*, vol. 416, pp. 148–55, Feb. 2012.
- [10] E. H. Beers and R. A. Schmidt, “Impacts of orchard pesticides on *Galendromus occidentalis*: Lethal and sublethal effects,” *Crop Protection*, vol. 56, pp. 16–24, Feb. 2014.
- [11] Journal Officiel de la République Française, *Loi n°2006-1772 du 30 décembre 2006 sur l’eau et les milieux aquatiques*. 2006.
- [12] Ministère de l’Agriculture et de la Pêche, *Ecophyto 2018*. 2008.
- [13] C. Gauroy, V. Gouy, and N. Carluet, “Interprétation des données de surveillance de la contamination des eaux de surface par les pesticides par hydro-écorégion,” *Sciences Eaux et Territoires*, no. Hors série n°8, pp. 1–11, 2012.
- [14] J. L. Tadeo, *Analysis of pesticides in food and environmental samples*. Taylor & Francis Group, 2008.
- [15] B. Vrana, I. J. Allan, R. Greenwood, G. a. Mills, E. Dominiak, K. Svensson, J. Knutsson, and G. Morrison, “Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 24, no. 10, pp. 845–868, Nov. 2005.
- [16] A. Togola and H. Budzinski, “Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems,” *Analytical chemistry*, vol. 79, no. 17, pp. 6734–6741, 2007.
- [17] S. Lissalde, N. Mazzella, V. Fauvelle, F. Delmas, P. Mazellier, and B. Legube, “Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches.,” *Journal of chromatography. A*, vol. 1218, no. 11, pp. 1492–1502, Mar. 2011.
- [18] R. Greenwood, G. A. Mills, and B. Vrana, “Potential applications of passive sampling for monitoring non-polar industrial pollutants in the aqueous environment in support of REACH.,” *Journal of chromatography. A*, vol. 1216, no. 3, pp. 631–9, Jan. 2009.

- [19] H. Söderström, R. H. Lindberg, and J. Fick, “Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling.,” *Journal of chromatography. A*, vol. 1216, no. 3, pp. 623–30, Jan. 2009.
- [20] C. Miège, H. Budzinski, R. Jacquet, C. Soulier, T. Pelte, and M. Coquery, “L’échantillonnage intégratif par POCIS - Application pour la surveillance des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires traitées et les eaux de surface,” *Techniques Science Méthodes*, no. 1/2, pp. 80–94, 2011.
- [21] Météo France, “Statistiques climatiques de l’Hérault.” Fréjorgues, Montpellier, France, 1992.
- [22] X. Louchart, M. Voltz, P. Andrieux, and R. Moussa, “Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a Mediterranean vineyard area,” *Journal of environmental quality*, vol. 30, pp. 982–991, 2001.
- [23] A. Belles, P. Pardon, and H. Budzinski, “Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-nylon),” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 406, no. 4, pp. 1099–1110, 2013.
- [24] D. A. Alvarez, P. E. Stackelberg, J. D. Petty, J. N. Huckins, E. T. Furlong, S. D. Zaugg, and M. T. Meyer, “Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream,” *Chemosphere*, vol. 61, no. 5, pp. 610–622, Nov. 2005.
- [25] J. N. Huckins, J. D. Petty, and K. Booij, *Monitors of Organic Chemicals in the Environment : Semipermeable Membrane Devices*. New York: Springer, 2006.
- [26] D. A. Alvarez, J. D. Petty, J. N. Huckins, T. L. Jones-Lepp, D. T. Getting, G. P. Godard, and S. E. Manahan, “Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, no. 1–23, pp. 1640–1648, 2004.
- [27] S. Lissalde, N. Mazzella, and P. Mazellier, “Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: Impacts of field exposure conditions.,” *The Science of the total environment*, vol. 488–489C, pp. 188–196, May 2014.
- [28] J. N. Huckins, J. D. Petty, J. A. Lebo, F. V. Almeida, K. Booij, D. A. Alvarez, W. L. Cranor, R. C. Clark, and B. B. Mogensen, “Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices,” *Environmental science & technology*, vol. 36, no. 1, pp. 85–91, 2002.
- [29] L. Charlestra, A. Amirbahman, D. L. Courtemanch, D. A. Alvarez, and H. Patterson, “Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions,” *Environmental pollution*, vol. 169, pp. 98–104, 2012.

- [30] M. Di Carro, L. Bono, and E. Magi, “A simple recirculating flow system for the calibration of polar organic chemical integrative samplers (POCIS): effect of flow rate on different water pollutants.,” *Talanta*, vol. 120, pp. 30–3, Mar. 2014.
- [31] S. L. Kaserzon, E. L. M. Vermeirssen, D. W. Hawker, K. Kennedy, C. Bentley, J. Thompson, K. Booij, and J. F. Mueller, “Passive sampling of perfluorinated chemicals in water: flow rate effects on chemical uptake.,” *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, vol. 177, pp. 58–63, Jun. 2013.
- [32] A. Belles, N. Tapie, P. Pardon, and H. Budzinski, “Development of the performance reference compound approach for the calibration of ‘polar organic chemical integrative sampler’ (POCIS),” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013.
- [33] N. Mazzella, S. Lissalde, S. Moreira, F. Delmas, P. Mazellier, and J. N. Huckins, “Evaluation of the use of performance reference compounds in an Oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater,” *Environmental science & technology*, vol. 44, no. 5, pp. 1713–1719, 2010.
- [34] J. Namieśnik and P. Szefer, *Analytical measurements in aquatic environments*, Analytical. IWA Publishing, 2009, p. 504.
- [35] N. Mazzella, M. Coquery, C. Miège, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, J.-L. Gonzalez, C. Tixier, and S. Lardy-Fontan, “Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE,” 2011.
- [36] T. Burt and R. Allison, *Sediment cascades : an integrated approach*. Wiley John & Sons, 2010, p. 482.
- [37] V. Chaplain, L. Mamy, L. Vieublé-Gonod, C. Mougin, P. Benoit, E. Barriuso, and S. Nélieu, “Fate of pesticides in soils : toward an integrated approach of influential factors,” in *Pesticides in the modern world - Risks and benefits*, no. iii, M. Stoytchev, Ed. 2011.
- [38] University of Hertfordshire, “The Pesticide Properties DataBase (PPBD) developed by the Agriculture & Environment Research Unit,” 2013.
- [39] C. Berho and A. Togola, “Integration des pics de pollution par les échantillonneurs passifs : synthèse bibliographique, rapport intermédiaire, BRGM/RP-64400-FR, Rapport AQUAREF 2014,” 2015.
- [40] Chambre régionale d’agriculture du Languedoc Roussillon, “Bulletin de Santé du Végétal Ecophyto : Viticulture,” 2014.

Supplementary attached files

LC-MS/MS parameters and retention time of targeted compounds

Compounds	t _R (min)	MS/MS (1)	MS/MS(2)	Fragmentor (V)	CE 1 (V)	CE 2(V)
atrazine ^a	8,075	216,1>174	216,1>68	119	12	36
chlortoluron ^d	7,814	213,1>72,1	213,1>46,1	104	16	12
DCPMU ^d	8,096	219>126,9	219>161,9	104	24	8
DEA ^a	5,290	188,1>146	188,1>79	109	12	24
desmetryn ^f	7,603	214,1>172	214,11>82,1	89	12	32
DIA ^a	3,963	174,06>68	174,06>43,1	109	28	36
dimethomorph ^g	9,392	388,1>301	388,1>165	111	16	32
diuron ^d	8,282	233>72,1	233>46,1	109	16	12
flusilazole ^g	10,298	316,1>247	316,1>165	131	12	24
hexaconazole ^h	10,731	314,08>70,1	314,08>158,9	99	16	28
terbuthylazine hydroxy ^f	5,523	212,1>156	212,1>69	92	12	40
iprovalicarb ^c	9,883	321,2>119	321,2>203,1	62	16	56
metalaxyl ⁱ	8,367	280,16>220,1	280,16>192,1	87	8	12
metobromuron ^d	7,853	259,01>169,9	259,01>148	82	12	8
S metolachlor ^j	9,900	284,1>252	284,1>176,1	97	12	24
metolachlor ESA ^j	7,000	352,1>230,1	352,1>208,1	124	12	12
metolachlor OA ^j	7,250	280,2>248,1	280,2>146,1	92	8	20
myclobutanil ^a	9,662	289,12>70,1	289,12>125	114	16	36
norflurazon ^a	8,554	304,1>284	304,1>160	141	20	28
propiconazole ^h	10,655	342,08>158,9	342,08>69,1	131	24	16
propyzamide ^k	9,337	256>189,9	256>172,9	77	8	20
simazine ^h	6,965	202,9>68,1	202,9>132	109	32	16
simazine hydroxy ^g	3,37	184,12>114	184,12>69	136	16	32
spiroxamine ^f	9,388	298,3>144,1	298,3>100,1	114	16	32
tebuconazole ^g	10,514	308,16>70,1	308,16>125	94	20	40
terbumeton desethyl ^f	6,276	198,1>142	198,1>86	72	12	24
terbuthylazine ^f	9,270	230,12>174	230,12>68,1	109	12	40
terbuthylazine desethyl ^g	7,315	202,09>146	202,09>68,1	99	12	36
tetraconazole ^h	10,021	372,03>158,9	372,03>70,1	104	28	20
triadimenol ^h	9,807	296,12>70,1	296,12>43,1	87	4	60
atrazine D5	8,032	221,1>179	-	116	12	-
caffeine C13 ^l	3,893	196,1>139	196,1>42,1	114	16	40
caffeine D9	3,844	204,1>144	-	114	16	-
carbofuran D3	7,013	225,1>165	-	94	4	-
DEA D7	5,221	195,1>147	-	119	16	-
DIA D5 ^e	3,910	179,09>69,1	179,09>79	109	28	16
diuron D6	8,246	239,1>78,1	-	109	20	-
isoproturon D6 ^e	8,172	213,2>78,1	213,2>52,1	114	16	16
metolachlor D6	10,10	290,2>258,1	-	84	8	-

propanolol D7	6,806	267,21>56,1	-	114	28	-
propyzamide D3	9,325	259,1>193	-	67	8	-
R - metalaxyl D6	8,334	286,19>226,1	-	72	8	-
salbutamol D3^e	2,523	243,18>151	243,18>225,1	99	12	4
simazine D10	6,882	212,15>134,1	-	114	16	-
terbuthylazine D5	9,237	235,15>179	-	114	12	-
terbuthylazine desethyl D9	7,249	211,14>147	-	62	12	-

t_R : retention time; CE : collision energy; ^ameasured with atrazine D5; ^bmeasured with atenolol D7; ^cmeasured with carbofuran D3; ^dmeasured with diuron D6; ^emeasured with DEA D7; ^fmeasured with terbuthylazine D5; ^gmeasured with terbuthylazine desethyl D9; ^hmeasured with simazine D10; ⁱmeasured with R-metalaxyl D6; ^jmeasured with metolachlor D6; ^kmeasured with propyzamide D3; ^lmeasured with caffeine D9

LC-MS/MS quality control of targeted compounds (n=38)

	Response factor	Yield (%)	LQ instrumental (pg injected)
	(standard deviation)		
atrazine	0,88 (0,02)	99,8 (1,2)	4,17 (1,86)
caffeine C13	1,32 (0,43)	99,9 (1,8)	1,39 (1,05)
chlortoluron	0,72 (0,06)	100,1 (1,3)	0,16 (0,12)
DCPMU	2,59 (0,40)	99,7 (1,7)	0,68 (0,65)
DEA	0,68 (0,70)	100,2 (1,8)	0,52 (0,29)
desmetryn	0,93 (0,05)	99,5 (2,4)	0,13 (0,33)
DIA	2,95 (1,76)	100,1 (1,4)	1,19 (0,94)
DIA D5	2,85 (0,36)	99,7 (2,0)	2,57 (1,64)
dimethomorph	0,91 (0,17)	101,5 (10,2)	0,13 (0,12)
diuron	1,15 (0,10)	100,0 (1,3)	0,45 (0,36)
flusilazole	1,38 (0,16)	101,9 (3,9)	1,97 (1,69)
hexaconazole	0,86 (0,10)	101,8 (4,1)	1,08 (0,62)
terbuthylazine hydroxy	1,24 (0,12)	99,5 (1,8)	0,08 (0,05)
iprovalicarb	0,80 (0,13)	99,9 (1,9)	0,11 (0,07)
isoproturon D6	0,11 (0,03)	99,7 (1,7)	0,42 (0,22)
metalaxyl	0,87 (0,02)	98,8 (1,9)	0,24 (0,44)
metobromuron	4,04 (0,62)	100,1 (2,0)	1,11 (0,70)
S metolachlor *	1,08 (0,02)	100,1 (0,6)	0,22 (0,10)
metolachlor ESA *	60,63 (4,61)	98,9 (1,2)	0,85 (0,46)
metolachlor OA *	3,76 (0,41)	99,4 (0,7)	1,89 (1,56)
myclobutanil	1,76 (0,13)	99,9 (1,6)	3,09 (2,07)
norflurazon	0,72 (0,07)	105,1 (5,2)	0,11 (0,12)
propiconazole	1,01 (0,13)	100,2 (3,6)	5,85 (2,80)
propyzamide	0,94 (0,05)	102,8 (3,0)	8,70 (5,41)
salbutamol D3	0,54 (0,25)	103,5 (4,6)	2,83 (2,06)
simazine	15,34 (1,43)	99,0 (3,8)	4,47 (3,33)
simazine hydroxy	1,21 (0,27)	95,6 (4,3)	1,37 (1,65)

spiroxamine	0,39 (0,06)	109,7 (9,3)	0,14 (0,46)
tebuconazole	1,34 (0,17)	95,0 (7,2)	0,38 (0,34)
terbumeton desethyl	1,07 (0,36)	97,9 (2,6)	0,06 (0,05)
terbuthylazine	0,95 (0,03)	99,6 (1,1)	0,12 (0,11)
terbuthylazine desethyl	0,90 (0,06)	100,2 (1,5)	1,89 (1,77)
tetraconazole	0,93 (0,11)	106,4 (6,4)	0,68 (0,50)
triadimenol	1,19 (0,17)	99,7 (2,3)	1,53 (1,56)

*
n=10

LC-MS/MS limits of quantification of water sample extracted by SPE (n=84)

	LQ (ng/L) (standard deviation)		LQ (ng/L) (standard deviation)
atrazine	1,68 (1,25)	S metolachlor*	2,46 (1,84)
caffeine C13	1,67 (1,22)	metolachlor ESA*	0,53 (0,22)
chlortoluron	0,52 (0,52)	metolachlor OA*	7,10 (2,29)
DCPMU	1,86 (1,16)	myclobutanil	0,27 (0,49)
DEA	1,62 (0,67)	norflurazon	1,59 (1,37)
desmetryn	0,34 (0,35)	propiconazole	3,85 (2,24)
DIA	3,07 (1,33)	propyzamide	0,65 (0,49)
DIA D5	5,39 (2,15)	salbutamol D3	1,04 (1,33)
dimethomorph	0,39 (0,51)	simazine	9,96 (3,49)
diuron	0,45 (0,38)	simazine hydroxy	1,96 (1,04)
flusilazole	0,87 (0,85)	spiroxamine	0,11 (0,14)
hexaconazole	0,09 (0,12)	tebuconazole	2,31 (2,37)
terbuthylazine hydroxy	4,60 (2,56)	terbumeton desethyl	0,80 (0,46)
iprovalicarb	0,23 (0,14)	terbuthylazine	0,23 (0,25)
isoproturon D6	0,44 (0,35)	terbuthylazine desethyl	1,45 (1,16)
metalaxyl	0,29 (0,15)	tetraconazole	4,01 (2,10)
metobromuron	0,43 (0,48)	triadimenol	3,02 (2,00)

*n=16

LC-MS/MS limits of quantification (LQ_{sorbent}) of POCIS (n=190)

	LQ _{sorbent} (ng/g) (standard deviation)		LQ _{sorbent} (ng/g) (standard deviation)
atrazine	2,9 (1,6)	S metolachlor*	0,3 (0,3)
caffeine C13	3,4 (2,0)	metolachlor ESA*	6,1 (3,5)
chlortoluron	0,4 (0,3)	metolachlor OA*	2,5 (2,1)
DCPMU	3,0 (3,0)	myclobutanil	3,2 (2,6)
DEA	3,8 (3,7)	norflurazon	0,1 (0,2)
desmetryn	0,6 (0,6)	propiconazole	3,7 (2,6)
DIA	4,0 (1,6)	propyzamide	2,1 (2,1)
DIA D5	10,3 (3,0)	salbutamol D3	262,7 (182,2)
dimethomorph	0,3 (0,4)	simazine	13,7 (6,6)
diuron	0,9 (1,4)	simazine hydroxy	0,9 (0,4)
flusilazole	3,1 (3,3)	spiroxamine	0,2 (0,2)
hexaconazole	2,2 (1,8)	tebuconazole	0,8 (0,8)

terbuthylazine hydroxy	0,3 (0,2)	terbumeton desethyl	0,5 (0,6)
iprovalicarb	0,5 (0,6)	terbuthylazine	0,9 (1,4)
isoproturon D6	1,6 (2,0)	terbuthylazine desethyl	3,0 (2,9)
metalaxyl	0,4 (0,3)	tetraconazole	3,3 (2,2)
metobromuron	4,8 (2,9)	triadimenol	2,3 (1,7)

*n=40

GC-MS/MS parameters and retention time of targeted compounds

Compounds	t _R (min)	MS/MS (1)	MS/MS(2)	CE1 (V)	CE 2 (V)
flusilazole ^a	20,198	233>165	206>137	14	16
hexaconazole ^a	19,809	175>111	231>111	24	24
tebuconazole ^b	21,698	125>89	125>63	14	14
tetraconazole ^a	18,385	336>204	171>136	28	6
triadimenol ^a	19,051 - 19,205	168>70	112>85	6	10
malathion D6	17,969	269>115	-	10	-
parathion methyl D6	17,215	174>100	-	10	-

t_R : retention time; CE : collision energy; ^ameasured with malathion D6; ^bmeasured with parathion methyl D6

GC-MS/MS quality control of targeted compounds (n=11)

	Response factor	Yield (%)	LQ instrumental (pg injected)
	(standard deviation)		
flusilazole	2,06 (0,15)	104,3 (11,5)	0,49 (0,09)
hexaconazole	3,68 (0,31)	101,5 (8,3)	0,87 (0,17)
tebuconazole	5,32 (1,52)	102,3 (8,6)	1,14 (0,32)
tetraconazole	1,98 (0,13)	103,0 (5,9)	1,50 (1,26)
triadimenol	8,59 (1,24)	109,1 (14,2)	5,84 (3,82)

GC-MS/MS limits of quantification of water sample extracted by SBSE (n=22)

	LQ (ng/L) (standard deviation)
flusilazole	0,69 (0,21)
hexaconazole	1,39 (0,49)
tebuconazole	2,97 (0,55)
tetraconazole	1,82 (0,74)
triadimenol	4,00 (0,82)

Compléments de résultats et discussion

Dans cette partie, les résultats obtenus pour les prélèvements des échantillonneurs automatisés sont présentés. Ils ont permis de suivre la contamination des différents sites étudiés de manière quantitative et ont mis en avant les avantages de l'utilisation des échantillonneurs passifs en parallèle. Puis les résultats obtenus pour le suivi des sites *via* l'utilisation de POCIS sont interprétés en corrélation avec les usages et le climat méditerranéen

1.1. Résultats d'analyse des prélèvements des échantillonneurs automatiques

Outre les résultats de concentrations moyennes en analytes présentés dans le projet de publication, l'analyse des échantillons automatisés récoltés entre mars et novembre 2013 réalisée au sein d'Eurofins IPL Est ont donnés les résultats présentés Tableau 39, Tableau 40, et Tableau 41. Seuls les échantillons pour lesquels des molécules ont été quantifiées sont présentés. Pour plus de lisibilité, les molécules quantifiées sont surlignées en rouge. La LQ de la méthode Eurofins IPL Est pour chacun des composés est de 5ng/L.

Ces résultats montrent que les échantillonneurs automatiques sur-échantillonnent les crues et sous-échantillonnent le débit de base. Les molécules quantifiées sont pratiquement identiques d'un site à l'autre ce qui montrent des pratiques culturales similaires pour le traitement de la vigne dans les trois bassins versants considérés. D'autre part, certains pesticides quantifiés dans les POCIS ne le sont pas dans les échantillons prélevés par l'échantillonneur automatique ce qui montre l'utilité de l'usage du POCIS. L'information qualitative donnée par l'échantillonneur passif permet de dégager des comportements ce qui est utile à terme pour la mise en place d'actions de protection des milieux aquatiques et pour faire évoluer les pratiques.

Tableau 39 : Concentrations en pesticides des échantillons automatiques du site de Paulhan de mars à novembre 2013

Date et heure de prélèvement	DCMU	DIA	Duron	Hydroxy simazine	Hydroxy terbutylazine	Iprovalicarbe	Métolalyl	Myclobutanil	Propylamide	Spiromamine	Tébuconazole	Terbutylazine	Terbutylazine déséthyle	Tébuéthylazine déséthyle	Tétraconazole	Triadiménol
05/03/13 11h09	<LQ	0,008	<LQ	0,01	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ
05/03/13 12h34	<LQ	0,009	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	0,009	<LQ	<LQ	<LQ
05/03/13 12h36	<LQ	0,009	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,009	<LQ	<LQ	<LQ
05/03/13 12h45	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
05/03/13 23h27	<LQ	0,009	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 04h58	<LQ	0,007	<LQ	0,01	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 11h00	<LQ	0,009	<LQ	0,02	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 11h34	<LQ	0,007	<LQ	0,02	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	0,007	<LQ	<LQ	0,01
07/03/13 17h04	<LQ	0,009	<LQ	0,02	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
11/03/13 08h29	<LQ	0,009	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
11/03/13 12h08	<LQ	0,009	<LQ	0,02	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
11/03/13 12h41	<LQ	0,01	<LQ	0,02	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	0,01	0,01	<LQ	<LQ	<LQ
11/03/13 13h09	<LQ	0,01	<LQ	0,02	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
11/03/13 20h23	<LQ	0,01	<LQ	0,02	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
20/03/13 02h52	<LQ	0,009	<LQ	0,02	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
20/03/13 09h07	<LQ	0,008	<LQ	0,02	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,009	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
20/03/13 04h34	<LQ	0,007	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01
21/03/13 23h35	<LQ	0,009	<LQ	0,02	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,008	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
23/03/13 17h57	<LQ	0,01	<LQ	0,02	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
23/03/13 18h47	<LQ	0,009	<LQ	0,02	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
24/03/13 01h37	<LQ	0,009	<LQ	0,02	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
24/03/13 01h44	<LQ	0,008	<LQ	0,02	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,008	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
24/03/13 01h55	<LQ	0,008	<LQ	0,02	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,009	<LQ	<LQ	<LQ
24/03/13 02h08	<LQ	0,009	<LQ	0,02	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
25/04/13 12h00	<LQ	0,007	<LQ	0,01	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
26/04/2013 17h56	<LQ	0,008	<LQ	0,02	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
26/04/13 17h57	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	0,02	0,03	<LQ	<LQ	<LQ
26/04/13 18h08	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	0,05	<LQ	0,03	<LQ	0,13	<LQ	0,03	0,01	0,06	<LQ	<LQ	0,007
26/04/13 18h17	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	0,03	<LQ	0,01	<LQ	0,03	<LQ	0,03	0,03	0,03	<LQ	<LQ	0,007
26/04/13 23h03	<LQ	0,008	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	0,009	<LQ	<LQ	<LQ
03/05/13 14h05 debit base	<LQ	0,01	<LQ	0,01	0,04	<LQ	0,009	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
17/05/2013 11h30	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	0,04	<LQ	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	0,71	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
17/05/13 11h48	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	0,06	0,007	0,06	<LQ	<LQ	<LQ	7	0,01	0,02	<LQ	<LQ	<LQ
18/05/13 06h50	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	0,04	<LQ	0,04	0,02	<LQ	<LQ	2,2	0,02	0,02	<LQ	<LQ	0,01
18/05/13 06h53	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	0,06	<LQ	0,05	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	0,02	<LQ	<LQ	0,01
18/05/13 07h11	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	0,06	<LQ	0,05	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	0,02	<LQ	<LQ	0,01
18/05/13 08h06	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	0,09	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	0,01
18/05/13 10h31	<LQ	0,008	<LQ	0,02	0,04	<LQ	0,02	0,08	<LQ	<LQ	0,07	0,02	0,01	<LQ	<LQ	0,02
29/05/2013 07:30	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,007	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,68
09/06/2013 12:52	<LQ	<LQ	<LQ	0,09	0,09	<LQ	0,09	<LQ	<LQ	0,006	1,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
09/06/2013 13:05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,16	<LQ	0,19	<LQ	<LQ	0,005	2	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ
09/06/2013 13:07	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,17	<LQ	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	4,5	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ
09/06/2013 13:09	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,27	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
09/06/2013 13:12	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,13	<LQ	0,15	<LQ	<LQ	<LQ	1,2	<LQ	0,08	<LQ	<LQ	<LQ
09/06/2013 13:16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	0,19	<LQ	<LQ	0,01	2	<LQ	0,07	<LQ	<LQ	<LQ
09/06/2013 13:27	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,26	0,39	<LQ	0,48	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	9,3
09/06/2013 13:30	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,17	<LQ	<LQ	0,29	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	10
09/06/2013 13:36	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,14	0,13	<LQ	0,11	0,18	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4,2
09/06/2013 13:46	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,22	<LQ	<LQ	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,1
09/06/2013 14:04	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	0,21	0,16	<LQ	0,1	0,19	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,1
09/06/2013 14:23	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,07	<LQ	0,18	0,13	<LQ	0,1	0,79	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,1
09/06/2013 14:24	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,12	<LQ	0,13	<LQ	<LQ	0,005	4,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,44
09/06/2013 14:26	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,11	<LQ	0,16	<LQ	<LQ	0,005	6,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,43
09/06/2013 14:41	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
09/06/2013 14:51	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,21	0,06	<LQ	0,08	0,31	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,33
09/06/2013 15:00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,18	0,36	<LQ	0,09	0,57	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,7
04/10/2013 16h26	0,011	<LQ	0,007	0,015	0,664	<LQ	0,008	<LQ	<LQ	<LQ	1,1	<LQ	0,005	<LQ	<LQ	0,006
04/10/2013 16h28	0,015	<LQ	0,009	0,017	0,072	<LQ	0,008	<LQ	<LQ	<LQ	2,2	<LQ	0,005	<LQ	<LQ	0,005
04/10/2013 16h30	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
04/10/2013 16h49	0,013	<LQ	0,01	0,021	0,08	<LQ	0,012	<LQ	<LQ	<LQ	8,2	<LQ	0,007	0,007	<LQ	0,009
04/10/2013 16h54	0,021	<LQ	0,018	0,028	0,018	<LQ	0,019	0,012	<LQ	<LQ	0,94	<LQ	0,013	0,009	<LQ	0,006
04/10/2013 17h28	0,044	<LQ	0,093	0,037	0,075	<LQ	0,029	0,12	<LQ	<LQ	0,45	<LQ	0,007	<LQ	0,096	2,7
04/10/2013 18h06	0,013	<LQ	0,02	0,014	0,046	<LQ	0,017	0,077	<LQ	<LQ	0,74	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,1
04/10/2013 18h08	0,011	<LQ	0,009	0,017	0,059	<LQ	0,009	0,029	<LQ	<LQ	1,1	<LQ	0,006	<LQ	<LQ	0,37
04/10/2013 18h10	0,007	<LQ	0,006	0,009	0,033	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,17	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,071
04/10/2013 18h20	0,005	<LQ	<LQ	0,01	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,097	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,007
04/10/2013 18h26	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,007	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,017	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
04/10/2013 18h38	0,006	<LQ	0,006	0,016	0,06	<LQ	0,009	<LQ	<LQ	<LQ	0,46	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,041
04/10/2013 18h47	0,012	<LQ	0,012	0,019	0,05	<LQ	0,015	<LQ	<LQ	<LQ	0,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,028
04/10/2013 19h32	0,059	<LQ	0,096	0,024	0,048	<LQ	0,032	0,12	<LQ	<LQ	5	<LQ	0,008	0,006	<LQ	1,4
04/10/2013 20h15	0,086	<LQ	0,06	0,022	0,047	<LQ	0,025	0,098	<LQ	<LQ	2,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,7
18																

Tableau 40 : Concentrations en pesticides en échantillons automatiques du site de Puissalicon de mars à novembre 2013

Date et heure de prélèvement	D/A	Hydroxy simazine	Hydroxy terbutylazine	Iprovalicarbe	Métalaxyl	Myclobutanil	Propiconazole	Propyzamide	Simazine	Spiroxamine	Tébuconazole	Tétraconazole	Triadiménol
06/03/13 01h17	<LQ	0,01	0,009	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 01h19	<LQ	0,01	0,01	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 02h52	<LQ	0,01	0,009	<LQ	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 07h04	<LQ	0,01	0,009	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 09h37	<LQ	0,01	0,008	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 11h50	<LQ	0,01	0,01	<LQ	0,01	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 11h52	<LQ	0,01	0,01	<LQ	0,01	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 11h56	<LQ	0,01	0,01	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	<LQ	<LQ
06/03/13 11h58	<LQ	0,01	0,01	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 12h02	<LQ	0,01	0,01	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 12h04	<LQ	0,02	0,01	<LQ	0,01	<LQ	0,009	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 12h06	<LQ	0,01	0,01	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 12h10	<LQ	0,01	0,01	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 12h43	<LQ	0,01	0,01	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 13h25	<LQ	0,01	0,01	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
06/03/13 13h27	<LQ	0,01	0,01	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	<LQ
06/03/13 17h19	<LQ	0,01	0,01	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
18/05/2013 08:30	<LQ	<LQ	<LQ	2	0,72	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,21	0,21	<LQ	<LQ
18/05/2013 08:59	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,22	<LQ	<LQ	<LQ
04/10/13 17h58	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,061	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
04/10/13 18h00	<LQ	0,011	0,007	<LQ	1,5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,071	<LQ	<LQ
04/10/13 18h02	<LQ	0,009	<LQ	<LQ	0,093	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,045	<LQ	0,007
04/10/13 18h05	<LQ	0,021	0,014	<LQ	1,5	0,021	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,35	<LQ	<LQ
04/10/13 18h07	<LQ	0,029	0,016	<LQ	1,3	0,026	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,61	<LQ	<LQ
04/10/13 18h25	0,037	0,036	0,02	<LQ	0,57	0,031	<LQ	0,036	0,79	<LQ	0,28	0,025	0,009
04/10/13 18h30	0,008	<LQ	<LQ	<LQ	0,057	<LQ	<LQ	<LQ	0,042	0,005	0,009	<LQ	<LQ
04/10/13 18h35	0,024	0,022	0,013	<LQ	0,11	0,017	<LQ	0,045	0,15	<LQ	0,075	0,014	<LQ
04/10/13 18h44	0,007	0,012	0,007	<LQ	0,17	<LQ	<LQ	0,027	0,033	<LQ	0,043	<LQ	<LQ
04/10/13 19h22	<LQ	0,018	0,009	<LQ	0,072	<LQ	<LQ	0,04	0,011	<LQ	0,067	0,01	<LQ
04/10/13 19h24	<LQ	0,016	0,017	<LQ	Non mesuré	0,024	<LQ	0,045	0,014	<LQ	0,33	0,019	0,006
04/10/13 19h26	<LQ	0,009	<LQ	<LQ	0,38	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	0,021	<LQ	<LQ
04/10/13 19h28	<LQ	0,018	0,016	<LQ	2,6	0,014	<LQ	0,04	0,015	<LQ	0,096	0,012	<LQ
04/10/13 19h34	0,01	0,024	0,016	<LQ	1,4	0,021	<LQ	0,02	0,07	<LQ	0,25	0,011	0,005
04/10/13 19h36	0,01	0,032	0,01	<LQ	0,11	0,015	<LQ	0,031	0,04	<LQ	0,11	<LQ	<LQ
04/10/13 19h38	<LQ	0,025	0,013	<LQ	4,1	0,02	<LQ	0,014	0,006	<LQ	0,67	<LQ	<LQ
04/10/13 19h40	0,011	0,03	0,016	<LQ	0,84	0,024	<LQ	0,01	0,081	<LQ	0,24	0,011	<LQ
04/10/13 19h42	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,039	<LQ	<LQ	<LQ	0,021	<LQ	0,014	<LQ	<LQ
04/10/13 19h44	0,049	0,043	0,016	<LQ	0,68	<LQ	<LQ	0,005	0,65	<LQ	0,12	<LQ	<LQ
04/10/13 19h52	0,08	0,049	0,014	<LQ	0,12	0,017	<LQ	0,093	0,71	<LQ	0,16	0,026	0,006
04/10/13 20h05	0,03	0,045	0,017	<LQ	0,79	0,013	0,016	0,1	0,8	<LQ	0,27	<LQ	0,009
18/11/2013	<LQ	0,015	0,008	<LQ	<LQ	0,024	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,078	<LQ	<LQ
18/11/2013	<LQ	0,016	0,008	<LQ	<LQ	0,033	<LQ	0,008	<LQ	0,009	0,07	<LQ	<LQ
18/11/2013	<LQ	0,012	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,028	<LQ	<LQ
18/11/2013	<LQ	0,016	0,009	<LQ	<LQ	0,035	<LQ	0,007	<LQ	<LQ	0,12	<LQ	<LQ

Tableau 41 : Concentrations en pesticides des échantillons automatiques du site de Roujan de mars à novembre 2013

Date et heure de prélèvement	DCPMU	Diuron	Hydroxy simazine	Hydroxy terbutylazine	Métalaxyl	Myclobutanil	Propyzamide	Tébuconazole	Terbutylazine	Terbutylazine déséthyle	Tétraconazole	Triadiménol
10/06/2013	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,15	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
04/10/13 16h44	0,014	0,045	<LQ	0,017	0,41	0,051	<LQ	0,19	<LQ	<LQ	<LQ	0,022
04/10/13 16h48	0,021	0,067	0,027	0,042	0,89	0,049	<LQ	0,18	<LQ	0,007	<LQ	0,024
04/10/13 16h51	0,039	0,087	0,026	0,039	0,77	0,12	<LQ	0,84	0,005	0,008	0,012	0,036
04/10/13 16h55	0,03	0,059	0,031	0,052	1,2	0,16	0,008	0,27	0,005	0,007	0,011	0,047
04/10/13 17h09	<LQ	0,008	0,019	0,018	0,094	0,032	<LQ	0,043	<LQ	<LQ	<LQ	0,006
04/10/13 17h13	0,01	0,02	0,033	0,029	0,33	0,16	0,006	0,21	<LQ	<LQ	<LQ	0,023
04/10/13 17h16	0,012	0,022	0,046	0,039	0,18	0,16	0,006	0,17	<LQ	<LQ	<LQ	0,023
04/10/13 18h16	0,007	0,015	0,021	0,022	0,12	0,037	<LQ	0,08	<LQ	<LQ	<LQ	0,015
04/10/13 18h17	0,019	0,036	0,028	0,026	0,32	0,07	<LQ	0,2	<LQ	0,005	<LQ	0,02
04/10/13 18h18	0,032	0,063	0,034	0,042	0,81	0,1	<LQ	0,5	0,007	0,007	0,011	0,029
04/10/13 18h19	0,032	0,065	0,034	0,04	0,75	0,088	<LQ	0,57	<LQ	0,007	0,009	0,027
04/10/13 18h21	0,045	0,093	0,044	0,049	1,2	0,11	<LQ	0,85	0,005	0,009	0,011	0,037
04/10/13 18h24	0,051	0,096	0,038	0,047	0,91	0,15	<LQ	0,91	0,006	0,008	0,018	0,047
04/10/13 18h28	0,011	0,024	0,034	0,029	0,16	0,063	0,009	0,075	<LQ	<LQ	<LQ	0,021
04/10/13 18h50	0,027	0,058	0,04	0,045	1	0,11	<LQ	0,26	<LQ	0,006	<LQ	0,058
04/10/13 18h54	0,013	0,026	0,032	0,019	0,15	0,056	<LQ	0,042	<LQ	<LQ	<LQ	0,013
04/10/13 18h57	0,02	0,036	0,047	0,044	0,18	0,24	0,021	0,58	<LQ	<LQ	0,017	0,048
04/10/13 19h00	0,011	0,019	0,027	0,023	0,11	0,14	0,012	0,24	<LQ	<LQ	0,01	0,022
04/10/13 19h03	0,016	0,029	0,04	0,036	0,16	0,2	0,022	0,78	<LQ	<LQ	0,015	0,034
04/10/13 19h06	0,006	0,014	0,037	0,031	0,16	0,083	0,01	0,089	<LQ	<LQ	<LQ	0,018

1.2. Interprétation des résultats obtenus pour le suivi par échantillonnage passif

Les sites étudiés sont tous soumis au même climat et les pratiques de traitement des vignes semblent similaires d'un bassin versant étudié à l'autre. L'interprétation des résultats obtenus grâce aux POCIS se fera donc sur un unique site, celui de Roujan pour lequel les données climatologiques et les pratiques sont les mieux renseignées.

Le bassin versant de Roujan à dominante viticole est soumis à un climat méditerranéen subhumide à saison sèche prolongée. La pluviométrie annuelle enregistrée pour les années 2013 et 2014 pendant lesquelles des POCIS ont été exposés (de mai 2013 à juin 2014) est respectivement de 587mm et de 682mm. Le Tableau 42 compare la pluviométrie mensuelle sur 2013 et 2014 par rapport aux normales mensuelles (représentées par les médianes mensuelles) calculées à partir des 20 années précédentes.

Tableau 42 : Pluviométrie mensuelle et annuelle (en mm) sur le site de Roujan pour les années 2013 et 2014 comparées aux normales d'après Prévot et al., 2013 ; Prévot et al., 2014 ; Prévot, 2015

	Année		
	1992-2012	2013	2014
Janvier	28	34	41
Février	37	9	16
Mars	20	187	11
Avril	45	71	37
Mai	38	42	23
Juin	25	58	53
Juillet	10	16	60
Août	31	23	35
Septembre	78	41	156
Octobre	85	63	6
Novembre	62	35	227
Décembre	49	8	17
Total	508	587	682

Une forte variabilité intra et interannuelle est constatée. Sur la période d'exposition des POCIS, les années 2013-2014 sont caractérisées par des précipitations printanières et

hivernales faibles et des étés atypiques par rapport aux normales (fortes précipitations surtout en juin). L'automne 2013 a été plutôt sec malgré une crue constatée le 4 octobre.

Une année hydrologique en milieu méditerranéen est souvent donnée entre le 1^{er} septembre d'une année et le 31 août de l'année suivante. Ainsi, les données disponibles concernant l'évapotranspiration potentielle ETP (qui traduit la demande en eau) sont données de septembre 2012 à août 2013 (ETP de 1087mm pour une pluviométrie cumulée de 643mm) et de septembre 2013 à août 2014 (ETP de 1184mm pour une pluviométrie cumulée de 419mm). L'ETP sur ces périodes est supérieure aux précipitations cumulées ce qui indique qu'il y a prélèvement dans les réserves en eau et un écoulement à l'exutoire intermittent. Le nombre de journées où l'écoulement est continu dépend alors des précipitations et du niveau d'eau dans la nappe. Les POCIS installés sur site n'accumulent donc que de manière intermittente.

Lors de précipitations, les pesticides utilisés dans le traitement des vignes sont transférés dans les eaux de surface selon plusieurs mécanismes : infiltration, ruissellement et érosion. Ces transferts sont influencés par les propriétés physico-chimiques des pesticides et le type de sol rencontré.

Les sols de Roujan sont en majorité limono calcaires et limono argileux. La capacité d'infiltration représente la quantité d'eau maximale que le sol est capable d'absorber ; elle dépend de la teneur initiale en eau du sol et du type de sol (*via* la conductivité hydraulique à saturation K_s). K_s exprimé en m/s représente la vitesse à laquelle l'eau traverse le milieu sous l'effet d'un gradient de pression unitaire pour un sol saturé et homogène.

Le Tableau 43 donne des ordres de grandeurs de K_s selon les constituants du sol.

Tableau 43 : Conductivité hydraulique dans différents types de sol et capacité d'infiltration (Comité d'orientation pour des pratiques agricoles respectueuses de l'environnement, 2007)

$K_s(m/s)$	9	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Soit environ en cm/h : 400 40 4 0.4 0.04										
Perméabilité	Perméable			Semi-perméable		Imperméable					
Types de sols	Gravier sans sable ni éléments fins		Sable avec gravier Sable grossier à sable fin		Sable très fin Limon grossier à limon argileux		Argile limoneuse à argile homogène				
Infiltration	Excellente		Bonne		Moyenne à faible		Faible à nulle				

Les sols rencontrés dans le bassin versant de Roujan ne sont donc pas favorable à l'infiltration. Les pesticides peuvent donc soit s'adsorber sur les particules du sol (molécules ayant un K_{oc} élevé) ou être transférés vers les eaux de surface par ruissellement.

Du fait de la faible capacité d'infiltration des sols rencontrés à Roujan, le ruissellement rencontré sur le bassin versant est dit Hortonien. Ce ruissellement apparaît quand l'intensité des précipitations dépasse la capacité d'infiltration des sols.

Le travail du sol (entretien mécanique) de l'inter-rang pratiqué de manière généralisé sur le bassin versant favorise l'infiltration par temps sec (Pare, 2011) mais favorise le ruissellement lors de précipitations intenses (Burt et Allison, 2010). En effet, en l'absence de couvert végétal, la porosité du sol en surface peut diminuer de manière conséquente par fortes pluies et mener à la formation d'une croûte de battance qui diminue ainsi l'infiltration. Le ruissellement peut provoquer l'érosion des sols et ainsi participer au transfert des pesticides vers les eaux de surface (par entraînement des particules de sols où des pesticides peuvent être adsorbés). A l'exutoire du bassin versant de Roujan, le taux d'érosion moyen par évènement pluvieux est de 0,05T/ha (Prévot et al., 2014).

La présence d'un dense réseau de fossés (10km) permet de diminuer les phénomènes d'érosion par ruissellement Hortonien car les écoulements d'eau se trouvent accélérés au sein du bassin versant ce qui provoque une crue plus importante à l'exutoire (Prévot et al., 2011 ; Levavasseur, 2012).

La concentration en pesticides des eaux de ruissellement dépend donc à la fois des quantités de produits épandus, du nombre de jours écoulé entre l'épandage et l'évènement pluvieux et de phénomènes tels que la dégradation des pesticides avant ruissellement et le transfert des pesticides adsorbés sur les particules de sol en suspension sous forme dissoute ou particulaire. Les pesticides sont soit diffusés de la solution du sol vers l'eau de ruissellement, soit désorbés puis entraînés dans la solution du sol elle-même entraînée vers l'eau de ruissellement, soit dissouts directement dans l'eau de ruissellement soit transportés sous forme particulaire par érosion. De manière générale, les concentrations en pesticides dans les eaux de ruissellement vont diminuer au cours du transport par dilution par les apports d'eau (du débit de base par exemple), par infiltration ou par adsorption/absorption par les plantes et/ou le sol.

Ainsi les POCIS exposés devraient nous donner des concentrations en pesticides plus élevées en période de crues que les POCIS qui échantillonnent dans le débit de base. Le site de Roujan a connu plusieurs périodes de crues et de pluies supérieures aux normales : en avril, juin et octobre 2013 et en juin 2014. On constate que les POCIS pour lesquels on obtient des concentrations plus élevées en pesticides correspondent bien à ces périodes de pluies marquées.

Les molécules les plus susceptibles d'être transférées *via* les particules du sol sont les molécules à fort K_{oc} , c'est-à-dire dans notre cas les azoles (tétraconazole, tébuconazole, propiconazole, hexaconazole et flusilazole qui ont un K_{oc} supérieur ou proche de 1000L/kg ; myclobutanil avec un K_{oc} de 518L/kg) ; le DCPMU avec un K_{oc} de 1045L/kg ; la spiroxamine avec un K_{oc} de 1947L/kg ; le norflurazon avec un K_{oc} de 1055L/kg et la propyzamide avec un K_{oc} de 800L/kg.

Tous les métabolites quantifiés dans les POCIS sont issus de molécules dont l'usage est aujourd'hui interdit (terbuthylazine, simazine et diuron). La dégradation peut s'effectuer directement à la suite d'un usage illicite de la molécule mère ou par relargage, depuis le sol où elle était « piégée », de celle-ci suite à de fortes pluies.

Puisque les métabolites retrouvés proviennent uniquement de la dégradation de leur molécule mère, une corrélation positive est attendue entre l'« âge » de la contamination par la molécule mère et le ratio $\frac{[molécule\ mère]}{[métabolite]}$. Il est alors attendu qu'une nouvelle contamination par la molécule mère (usage illicite) entraîne une hausse du ratio.

Le Tableau 44 présente les ratios moyens obtenus pour chaque période d'exposition des POCIS où les métabolites et leurs molécules mères ont été quantifiés.

**Tableau 44 : Ratios moyens des concentrations molécule mère/métabolite sur le site de Roujan
obtenus pour chaque triplicat de POCIS**

	Terbuthylazine/Hydroxy terbuthylazine	Terbuthylazine/ Terbuthylazine déséthyle	Simazine/Hydroxy simazine	Diuron/ DCPMU
29/05/13 - 26/06/13	0,21	0,75	0,13	4,75
26/06/13 - 26/07/13	9,74			
26/07/13 - 26/08/13	0,17	1,05		0,75
26/08/13 - 23/09/13	0,08	1,09		0,70
23/09/13 - 05/11/13	0,31	2,85		1,52
05/11/13 - 03/12/13	0,77	4,39		
03/12/13 - 02/01/14	14,75			
03/03/14 - 05/04/14				
05/04/14 - 07/05/14				
07/05/14 - 04/06/14				
04/06/14 - 04/07/14	0,66	1,05		4,12

Après chaque pluie conséquente, on remarque pour la terbuthylazine et ses métabolites que le ratio augmente. Cela peut donc être le signe d'un usage illicite de la terbuthylazine. En revanche les ratios concernant la simazine, le diuron et leurs métabolites ne semblent pas indiquer d'usage illicite de ces substances interdites. Leur quantification provient probablement d'un relargage des stocks des sols.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Conclusion

Autrefois considérée de façon positive pour ses résultats probants en termes de productivité et de lutte contre les vecteurs de maladies tels que les moustiques, l'utilisation des pesticides est aujourd'hui décriée. L'apparition de phénomènes de résistance aux molécules de synthèse, la stagnation des rendements mais aussi l'effet avéré de ces molécules sur la santé des professionnels et des personnes indirectement exposées et les impacts environnementaux établis (contamination des eaux et des sols, perturbateurs endocriniens, effet sur les insectes pollinisateurs...) ont fait des pesticides et de leur devenir une préoccupation environnementale, sanitaire, agricole, et socio-économique.

Ces préoccupations sont accentuées à l'échelle du bassin versant du fait de la pression anthropique exercée sur ces territoires : habitations, loisirs, tourisme, industries, aménagements à usage collectifs, agriculture... L'agriculture va non seulement demander de fort besoins en eau et modifier le couvert végétal mais va également impacter cette ressource par l'utilisation des produits phytosanitaires qui vont transiter dans l'espace dynamique que constitue un bassin versant (phénomènes de ruissellement, infiltration ...). L'eau est reconnue comme un patrimoine commun et doit être préservée ; atteindre le bon état écologique des eaux est primordial et cet objectif est soutenu par les textes réglementaires. Il est alors nécessaire de limiter la pression phytosanitaire et d'apporter des solutions adaptées pour réduire les impacts environnementaux. Le projet Phyt'eau s'est inscrit dans cette optique notamment *via* la mise en place d'une stratégie d'échantillonnage optimale pour quantifier les pesticides présents dans les bassins versants de manière adaptée à leur contexte climatique et hydrologique. Dans ce contexte, l'adaptation de l'échantillonnage passif de type POCIS a été l'un des principaux objectifs de ces travaux de thèse.

Les POCIS et leur mise en œuvre ont donc été étudiés en laboratoire au travers de pilotes pour déterminer l'efficacité du dispositif sur les pesticides étudiés (taux d'échantillonnage) permettant d'atteindre de faibles limites de détection (comme exigé par les normes environnementales). Les calibrations en laboratoire ont ainsi permis de montrer l'impact de l'hydrodynamisme sur l'accumulation des composés au sein du dispositif et la non influence des conditions d'exposition (position du POCIS, solvant d'enrobage de la phase). L'adjonction de composés de référence et de performance (PRC) a été étudiée en parallèle

pour tenter de corriger les écarts aux taux d'échantillonnage observés lors de la variation de ces paramètres.

L'hydrodynamisme est l'un des paramètres environnementaux qui impacte le plus l'accumulation des analytes dans le POCIS.

Les comportements observés lors de l'augmentation du courant sont molécules dépendant mais semblent suivre le même schéma au sein d'une même famille chimique (azoles, urées...) de composés. Ainsi l'augmentation du courant augmente les taux d'échantillonnage des urées et carbamates et de quelques triazines. Le dispositif semble de plus en plus adapté à l'échantillonnage des molécules les plus hydrophobes ($\log K_{ow}$ entre 3 et 4) telles que les triazoles pour lesquelles l'accumulation a du mal à démarrer (phénomènes d'effet retard).

L'étude des membranes a montré de fortes affinités de certaines molécules pour celles-ci y compris pour certains composés hydrophiles. La formation de biofilm à leur surface semble aussi jouer sur l'accumulation des composés dans le POCIS. L'étude des interactions entre les molécules, la phase et les membranes a mis en avant l'utilité de la connaissance des propriétés physico-chimiques des composés qui jouent un rôle important dans tous les mécanismes de diffusion et d'adsorption constatés lors de l'accumulation des composés dans le POCIS.

L'assèchement des POCIS semble quant à lui ne pas impacter de manière significative l'accumulation des composés dans le POCIS qui est donc *a priori* conservatif. L'approche PRCEst adaptable dans en condition d'assèchement et permet de s'approcher des concentrations réelles des composés dans l'eau mais ne permet dans le cas des PRC étudiés que d'avoir une estimation semi-quantitative des concentrations. L'importance d'avoir une gamme de PRC élargie et l'importance du choix d'un couple molécule/PRC adapté ont été démontrées.

Le déploiement des POCIS sur le terrain a montré l'efficacité du dispositif en termes d'échantillonnage de composés à l'état de traces par rapport à l'échantillonnage automatique (pas de gradation du composé une fois adsorbé), on atteint cependant les limites du dispositif en termes quantitatif. La comparaison avec l'échantillonnage actif montre une estimation des concentrations par les POCIS plutôt proche de la réalité en conditions de faible débit mais des écarts plus importants en cas de forts débits. Ceci a mis en avant l'importance du choix de programmation des échantillonneurs automatisés pour ne pas sur échantillonner en période de

crue et sous-échantillonner le débit de base. Le POCIS se montre ainsi complémentaire de l'échantillonnage automatisé.

Le suivi effectué sur le terrain a montré une contamination avérée et une saisonnalité des applications. Certaines molécules interdites depuis de nombreuses années (atrazine, diuron, terbuthylazine) sont encore retrouvées et leur niveau et leur fréquence de détection indiquent des relargages de stocks dans les sols et une probables utilisations illicite de terbuthylazine.

Ainsi l'échantillonnage passif pour la quantification de pesticides dans les bassins versants soumis au phénomène cévenol est adapté pour une utilisation en qualitatif ou semi-quantitatif et représente une avancée en termes de logistique et d'analyses ultratracés. L'outil peut cependant être encore amélioré et ceci passe par des études futures *in situ* et en laboratoire.

Perspectives

Les études futures pourraient s'axer sur l'utilisation de nouvelles configurations de POCIS (POCIS *like*) sur le terrain comme au laboratoire pour étudier le comportement des molécules en présence de membranes et de phase différentes. Les triazoles et autres pesticides les plus hydrophobes pourraient ainsi être échantillonnés sans effet retard en utilisant comme l'a montré Belles lors de ses travaux de thèse (2012) des membranes en nylon qui de plus permettent des échantillonnages de courte durée (lors de crues et de précipitations) qui seraient peut-être plus adaptés pour un échantillonnage qui se voudrait quantitatif.

Il serait aussi intéressant d'élargir la gamme de molécules cibles d'étudier leur comportement dans des conditions environnementales variées. L'étude du biofouling sur la membrane pourrait constituer un élément intéressant car lors de forts épisodes de précipitations, beaucoup de matières sont mises en suspension et peuvent éventuellement colmater les pores des membranes. De nombreuses études ont montré l'impact de la température sur l'accumulation des composés dans le POCIS (Thanh, 2010 ; Bailly et al., 2013 ; Wund, 2013 ; Belles, 2012). L'étude de ce paramètre combinée à l'étude de l'influence de l'assèchement peut s'avérer importante sur des sites méditerranéens. De plus, étudier la photodégradation des PRC et des composés pourrait également être intéressant puisque lorsque le POCIS est à sec il peut être longuement exposé au soleil. Ces études pourraient permettre de mieux comprendre les phénomènes qui régissent l'accumulation.

Une calibration *in situ* avec un suivi des paramètres de température, de temps d'ensoleillement et de niveau d'eau pourrait permettre d'apprendre plus sur l'impact des paramètres environnementaux réels et permettrait d'obtenir des taux d'échantillonnage et des constantes de désorption des PRC plus adaptées au milieu étudié.

Reste encore à savoir si cela pourrait être envisageable d'un point de vue économique et logistique.

Enfin les études menées lors de ces travaux de thèse ont montré une accumulation non négligeable des composés dans les membranes lors des calibrations. Etudier le contenu des membranes sur le terrain pourrait permettre de mieux comprendre les phénomènes qui s'y produisent lors de la mise à sec. De plus, cela pourrait permettre de mieux connaître les molécules dont l'accumulation est contrôlée par la membrane et de relier cela aux phénomènes d'effet retard.

A terme, des abaques pourraient être établies pour chaque molécule pour des types de milieu donnés (et donc des paramètres environnementaux donnés) et pour différents type de POCIS (classiques ou POCIS *like*).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- A2E Environnement, Bilan de pollution aqueuse, bilan 24 heures. Available at: <http://a2eenvironnement.fr/bilan-24-heures.php>.
- Agenson, K.O., Oh, J.-I. & Urase, T., 2003. Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process. *Journal of Membrane Science*, 225(1-2), pp.91–103. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738803003752> [Accessed February 26, 2015].
- Agenson, K.O. & Urase, T., 2007. Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications. *Separation and Purification Technology*, 55(2), pp.147–156. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586606003935> [Accessed May 27, 2015].
- Allan, Ian J et al., 2006. A “toolbox” for biological and chemical monitoring requirements for the European Union’s Water Framework Directive. *Talanta*, 69(2), pp.302–22. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914005006636> [Accessed May 2, 2015].
- Alvarez, D A et al., 2013. Bioassay of estrogenicity and chemical analyses of estrogens in streams across the United States associated with livestock operations. *Water research*, 47(10), pp.3347–63. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135413002522> [Accessed August 19, 2014].
- Alvarez, D., 2010. *Guidelines for the Use of the Semipermeable Membrane Device (SPMD) and the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) in Environmental Monitoring Studies*.
- Alvarez, D.A. et al., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, (1-23), pp.1640–1648.
- Alvarez, D.A., 1999. *Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments*. University of Missouri-Columbia.
- Aminot, Y., 2013. *Etude de l’impact des effluents urbains sur la qualité des eaux de la Garonne estuarienne : application aux composés pharmaceutiques et aux filtres UV*. Université de Bordeaux.
- Andral, B., 1996. *Données sur le comportement et les effets des produits phytosanitaires dans l’environnement*.
- Andreu, V. & Picó, Y., 2004. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23(10-11), pp.772–789. Available at:

- <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993604030304> [Accessed July 13, 2012].
- Arnold, C., 2002. *Ecologie de la vigne sauvage en Europe (Vitis vinifera ssp. silvestris) Matériaux pour le levé géobotanique de la Suisse* 76 Académie S. vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich.
- Assoumani, A. et al., 2014. Use of passive stir bar sorptive extraction as a simple integrative sampling technique of pesticides in freshwaters: determination of sampling rates and lag-phases. *Journal of chromatography. A*, 1333, pp.1–8. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967314001459> [Accessed November 23, 2014].
- Aubertot, J.-N. et al., 2005. *Pesticides, agriculture et environnement - Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux*.
- Bailly, E., Levi, Y. & Karolak, S., 2013. Calibration and field evaluation of polar organic chemical integrative sampler (POCIS) for monitoring pharmaceuticals in hospital wastewater. *Environmental pollution*, 174, pp.100–105.
- Barcelo, D. & Hennion, M.-C., 1997. *Trace determination of pesticides and their degradation products in water* Techniques., Elsevier Science.
- Barriuso, E. et al., 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols Transformations et dissipation. *Etude et gestion des sols*, (1), pp.279–296.
- Barriuso, E. & Calvet, R., 1992. Soil type and herbicides adsorption. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 46, pp.117–128.
- Bartelt-Hunt, S.L. & Snow, D.D., 2011. Chapter 10 : Monitoring nonprescription drugs in surface water in Nebraska (USA). In S. Castiglioni, E. Zuccato, & R. Fanelli, eds. *Illicit drugs in the environment : Occurrence, analysis, and Fate Using Mass Spectrometry*. New Jersey: Wiley John & Sons, pp. 189–201. Available at: http://books.google.fr/books?id=RDOP6ZJV1zsC&printsec=frontcover&hl=fr&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false.
- Bäuerlein, Patrick S et al., 2011. Sorption Behavior of Charged and Neutral Polar Organic Compounds on Solid Phase Extraction Materials: Which Functional Group Governs Sorption? *Environmental science & technology*, 46(2), pp.954–961.
- Bayen, S. et al., 2014. Application of Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) to monitor emerging contaminants in tropical waters. *The Science of the total environment*, 482-483, pp.15–22. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714002654> [Accessed May 28, 2014].
- Bedos, Carole et al., 2002. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants : overview. *Agronomie*, 22, pp.21–33.

- Belles, A., Tapie, N., et al., 2013. Development of the performance reference compound approach for the calibration of “polar organic chemical integrative sampler” (POCIS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
- Belles, A., 2012. *Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques.*, Université de Bordeaux.
- Belles, A., Pardon, P. & Budzinski, H., 2013. Development of an adapted version of polar organic chemical integrative samplers (POCIS-nylon). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406(4), pp.1099–1110.
- Bhardwaj, U. et al., 2012. Persistence of fipronil and its risk assessment on cabbage, *Brassica oleracea* var. capitata L. *Ecotoxicology and environmental safety*, 79, pp.301–8. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651312000206> [Accessed September 1, 2014].
- Bielicka-Daszkiewicz, K. & Voelkel, A., 2009. Theoretical and experimental methods of determination of the breakthrough volume of SPE sorbents. *Talanta*, 80(2), pp.614–21. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914009006122> [Accessed May 27, 2014].
- Boithias, L., 2012. *Modélisation des transferts de pesticides à l'échelle des bassins versants en période de crue.*
- Bonmatin, J-M et al., 2015. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. *Environmental science and pollution research international*, 22(1), pp.35–67. Available at: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=4284396&tool=pmcentrez&rendertype=abstract> [Accessed February 10, 2015].
- Bonvallot, N. & Dor, F., 2004. *Insecticides organochlorés aux Antilles : identification des dangers et valeurs toxicologiques de référence (VTR).*
- Boulet, A., 2005. *Lutte contre la pollution des eaux par les pesticides utilisés en zones non agricoles : analyse et synthèse des actions engagées et recommandations.*
- British Crop Protection Council, 2012. *The pesticide manual* C. MacBean, ed.,
- British Crop Protection Council, *The pesticide manual - Tenth Edition* C. Tomlin.
- Brogat, M., 2014. *Développement d'une méthode d'extraction et de fractionnement sur multiples phases solides (MSP2E) de micropolluants organiques.* Université de Rennes 1.
- Bui, V.H., 2013. *Contribution à l'étude de la présence et du devenir des résidus de médicaments dans les compartiments aquatiques.* Université de Bordeaux.
- Burt, T. & Allison, R., 2010. *Sediment cascades : an integrated approach*, Wiley John & Sons. Available at: <https://books.google.fr/books?id=0KjOqqWQsWYC&pg=PA184&lpg=PA184&dq=rain>

fall+intensity++hortonian+runoff&source=bl&ots=hw9NXq3jqP&sig=UsUJCWNJHllk
WEDpWqh5PhNV1Hc&hl=fr&sa=X&ei=0L1xVYSuIoT1UrOUgcgP&ved=0CCcQ6A
EwATgU#v=onepage&q=rainfall intensity hortonian runoff&f=false.

- Caillet, C., 2013. *Etat des lieux des connaissances sur les membranes de nanofiltration dans le cadre de l'élimination de pesticides*.
- Calvet, R. et al., 2005. *Les pesticides dans le sol - Conséquences agronomiques et environnementales*, Editions France Agricole. Available at: <http://books.google.fr/books?id=YaSjZm4E0EwC&printsec=frontcover&hl=fr#v=onepage&q&f=false>.
- Calvet, Raoul, 2003. *Le sol - Propriétés et fonctions - Tome 2 Phénomènes physiques et chimiques - Applications agronomiques et environnementales* Editions F.
- Capdeville, M.-J., 2011. *Etudes des cycles biogéochimiques des contaminants organiques dits "émergents" dans les systèmes aquatiques*. Université Bordeaux I.
- Caron, G. et al., 1999. Structure - lipophilicity relationships of neutral and protonated beta blockers. *Helvetica Chimica Acta*, 82, pp.1211–1222.
- Di Carro, M., Bono, L. & Magi, E., 2014. A simple recirculating flow system for the calibration of polar organic chemical integrative samplers (POCIS): effect of flow rate on different water pollutants. *Talanta*, 120, pp.30–3. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914013009764> [Accessed May 28, 2014].
- Carson, R., 1962. *Silent spring*, Boston, Houghton Mifflin.
- Celeiro, M. et al., 2014. Determination of fungicides in white grape bagasse by pressurized liquid extraction and gas chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of chromatography. A*, 1343, pp.18–25. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967314004683> [Accessed December 8, 2014].
- Chahil, G.S. et al., 2014. Risk assessment of β -cyfluthrin and imidacloprid in chickpea pods and leaves. *Ecotoxicology and environmental safety*, 101, pp.177–83. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651313005344> [Accessed September 1, 2014].
- Chambre d'Agriculture de l'Hérault, 2006. *Action régionale concertée : pérennité des sols viticoles , itinéraires culturels et activité biologique des sols. Comparaison entre différents itinéraires techniques de travaux des sols viticoles*.
- Charlestra, L. et al., 2012. Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions. *Environmental pollution*, 169, pp.98–104.
- Cheng, H.H., 1990. *Pesticides in the soil environment : Processes, impacts, and modeling*, Madison, Wisconsin, USA: Soil science society of America.

- Cheung, Y., Schwartz, A.J. & Hieftje, G.M., 2014. Use of gradient dilution to flag and overcome matrix interferences in axial-viewing inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 100, pp.38–43. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854714001785> [Accessed December 10, 2014].
- Colosio, C. et al., 2012. Dermal exposure to the fungicide tebuconazole during application in vineyards. *Toxicology Letters*, 211, p.S172. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378427412008831> [Accessed December 22, 2014].
- Comité d'orientation pour des pratiques agricoles respectueuses de l'environnement, 2007. *Les fonctions environnementales des zones tampons - Première Edition - Les bases scientifiques et techniques des fonctions de protection des eaux*.
- Commissariat général au développement durable, 2011. *Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux - Période 2007-2009 - Annexes partie 1 Pesticides*.
- Commissariat général au développement durable, 2013. *Contamination des cours d'eau par les pesticides en 2011*.
- Commission Européenne, Eurostat. Available at: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/eurostat/home>.
- Conseil de l'Union Européenne, 1998. *Directive 98/83/CE du 3 novembre 1998*.
- Conseil Général des Pyrénées Orientales, Les Pesticides. Available at: <http://www.cg66.fr/64-pesticides.htm>.
- Dagnac, T. et al., 2005. Determination of chloroacetanilides, triazines and phenylureas and some of their metabolites in soils by pressurised liquid extraction, GC–MS/MS, LC–MS and LC–MS/MS. *Journal of Chromatography A*, 1067(1-2), pp.225–233. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967304021041> [Accessed September 14, 2012].
- Dalton, R.L. et al., 2014. Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 189, pp.134–42. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749114000797> [Accessed May 27, 2014].
- Debouge, M.H., Thome, J.P. & Jeuniaux, C., 1987. Bioaccumulation de trois insecticides organochlorés (lindane, dieldrine et DDT) et des PCB chez plusieurs espèces de fourmis [Hymenoptera formicidae] en Belgique. *Entomophaga*, 32(5), pp.551–561.
- Denis, J., Briant, J. & Hipeaux, J.-C., 1997. *Physico-chimie des lubrifiants*, Editions Technip.
- Dewailly, E. et al., 2000. Susceptibility to infections and immune status in Inuit infants exposed to organochlorines. *Environmental health perspectives*, 108(3), pp.205–11.

- Available at:
<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=1637954&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.
- Direction générale de l'aménagement du logement et de la nature et al., 2012. *Circulaire du 23 octobre 2012 relative à l'application de l'arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines*.
- Doan Ngoc, K. et al., 2015. Volatilisation of pesticides after application in vegetable greenhouses. *The Science of the total environment*, 505, pp.670–9. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714014740> [Accessed December 15, 2014].
- Dubois, A. & Lacouture, L., 2011. *Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux Période 2007-2009*.
- Eaufrance, GEST'EAU : le site des outils de gestion intégrée de l'eau. Available at: <http://www.gesteau.eaufrance.fr/consulter-les-sdage>.
- Elbaz, A. et al., 2009. Professional exposure to pesticides and Parkinson disease. *Annals of neurology*, 66(4), pp.494–504.
- European Food Safety Authority, 2011. *Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance terbuthylazine*.
- FAO, 2003. *International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides*.
- Fauvelle, V., 2012. *Evaluation de la contamination en pesticides des tributaires du bassin d'Arcachon et développement d'un échantillonneur passif spécifique des herbicides anioniques*. Université de Bordeaux 1.
- Fournier, J., 2009. Pesticides d'aujourd'hui : problèmes et diversification. *Techniques de l'Ingénieur*. Available at: <https://books.google.fr/books?id=PCwV6dINIHC&printsec=frontcover&hl=fr#v=onepage&q&f=false>.
- Générations Futures, 2013. *L'enquête APACHE : Analyse de Pesticides Agricoles dans les CHEveux*.
- Gerstel, Thermal Desorption Unit TDU.
- Gervais, G. et al., 2008. Ultra-pressure liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry for multiresidue determination of pesticides in water. *Journal of chromatography. A*, 1202(2), pp.163–72. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967308011382> [Accessed June 2, 2014].
- Girard, M.-C. et al., 2011. *Sols et environnement 2e édition* Dunod..

- Givaudan, N. et al., 2014. Earthworm tolerance to residual agricultural pesticide contamination: Field and experimental assessment of detoxification capabilities. *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)*, 192, pp.9–18. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749114001870> [Accessed August 2, 2014].
- Gonzalez, J-L. et al., 2015. *Bilan des opérations “grande échelle” (utilisation des échantillonneurs passifs DGT, POCIS, SPMD, SBSE): substances DCE et pharmaceutiques - Rapport final AQUAREF 2015*.
- Gourlay-Francé, C., Lorgeoux, C. & Tusseau-Vuillemin, M.-H., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbon sampling in wastewaters using semipermeable membrane devices: accuracy of time-weighted average concentration estimations of truly dissolved compounds. *Chemosphere*, 73, pp.1194–1200.
- Greenwood, R., Mills, G. & Vrana, B., 2007. *Comprehensive analytical chemistry - Passive sampling techniques in environmental monitoring*, Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract> [Accessed July 2, 2012].
- Grube, A. et al., 2011. *Pesticides industry sales and usage - 2006 and 2007 market estimates*, Available at: http://www.epa.gov/opp00001/pestsales/07pestsales/market_estimates2007.pdf.
- Guibal, R. et al., 2015. Coupling passive sampling and time of flight mass spectrometry for a better estimation of polar pesticide freshwater contamination: simultaneous target quantification and screening analysis. *Journal of Chromatography A*, 1387, pp.75–85. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967315002241> [Accessed February 11, 2015].
- Harman, C. et al., 2009. Small but different effect of fouling on the uptake rates of semipermeable membrane devices and polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(11), pp.2324–2332.
- Harman, Christopher, Allan, Ian John & Bäuerlein, Patrick Steven, 2011. The challenge of exposure correction for polar passive samplers - The PRC and the POCIS. *Environmental science & technology*, 45(21), pp.9120–9121. Available at: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=24712121> [Accessed May 31, 2015].
- Harman, Christopher, Allan, Ian John & Vermeirssen, Etienne L M, 2012. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler--a critical review. *Environmental toxicology and chemistry / SETAC*, 31(12), pp.2724–38. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23012256> [Accessed September 3, 2014].
- Hernando, M.D., Martínez Bueno, M.J. & Fernández-Alba, A.R., 2005. Seawater quality control of microcontaminants in fish farm cage systems: Application of passive sampling devices. *Boletín Instituto Español de Oceanografía*, 21, pp.37–46.

- Hernando, M.D., Martínez-Bueno, M.J. & Fernández-Alba, A.R., 2005. Seawater quality control of microcontaminants in fish farm cage systems: Application of passive sampling devices. *Boletín Instituto Español de Oceanografía*, 21, pp.37–46.
- Huckins, J.N. et al., 1999. Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Environmental science & technology*, 33(21), pp.3918–3923. Available at: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=1196615> [Accessed July 4, 2012].
- Huckins, J.N. et al., 2002. Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environmental science & technology*, 36(1), pp.85–91.
- Huckins, J.N. et al., 1993. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environmental science & technology*, 27, pp.2489–2496.
- Ibrahim, I., Togola, Anne & Gonzalez, Catherine, 2013. In-situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water. *Talanta*, 116, pp.495–500. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914013006012> [Accessed May 27, 2014].
- Ibrahim, I., Togola, Anne & Gonzalez, Catherine, 2012. Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration. *Environmental Science and Pollution Research*, pp.3679–3687.
- Ito, S. & Tsukada, K., 2002. Matrix effect and correction by standard addition in quantitative liquid chromatographic–mass spectrometric analysis of diarrhetic shellfish poisoning toxins. *Journal of Chromatography A*, 943(1), pp.39–46. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967301014297> [Accessed December 23, 2014].
- Jacquet, R. et al., 2012. Evaluating the polar organic chemical integrative sampler for the monitoring of beta-blockers and hormones in wastewater treatment plant effluents and receiving surface waters. *Environmental toxicology and chemistry / SETAC*, 31(2), pp.279–88. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22069229> [Accessed January 5, 2015].
- Jarosova, B. et al., 2012. Changes in concentrations of hydrophilic organic contaminants and of endocrine-disrupting potential downstream of small communities located adjacent to headwaters. *Environment international*, 45, pp.22–31. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412012000736> [Accessed September 4, 2014].
- Jerschow, E. et al., 2012. Dichlorophenol-containing pesticides and allergies: results from the US National Health and Nutrition Examination Survey 2005-2006. *Annals of allergy, asthma & immunology: official publication of the American College of Allergy, Asthma, & Immunology*, 109(6), pp.420–5. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1081120612006710> [Accessed September 1, 2014].

- Jones-Lepp, Tammy L et al., 2012. Point sources of emerging contaminants along the Colorado River Basin: source water for the arid Southwestern United States. *The Science of the total environment*, 430, pp.237–45. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969712005852> [Accessed August 28, 2014].
- Kafi-Benyahia, M., Gromaire, M.-C. & Chebbo, G., 2006. Représentativité des prélèvements par préleveurs automatiques dans un réseau d’assainissement unitaire : cas d’OPUR. *Houille blanche*, (4). Available at: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=18125477> [Accessed November 29, 2013].
- Kaserzon, S.L. et al., 2014. Passive sampling of perfluorinated chemicals in water : in-situ calibration. *Environmental pollution*, 186, pp.98–103. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24368313> [Accessed May 11, 2015].
- Katagi, T., 2010. Bioconcentration, bioaccumulation, and metabolism of pesticides in aquatic organisms. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 204, pp.1–132.
- El Khatib, R., 2011. *Contrôle hydrodynamique de la formation des biofilms en milieu eaux usées*. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Kim Tiam, S., 2013. *Effets de mélanges de pesticides sur les biofilms périphytiques d’eau douce*. Université de Bordeaux.
- Köck-Schulmeyer, M. et al., 2013. Development of a multiresidue method for analysis of pesticides in sediments based on isotope dilution and liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. *Journal of chromatography. A*, 1305, pp.176–87. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967313010807> [Accessed July 1, 2014].
- Kot-Wasik, A. et al., 2007. Advances in passive sampling in environmental studies. *Analytica chimica acta*, 602(2), pp.141–163. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17933599> [Accessed August 29, 2012].
- Lardy-Fontan, Sophie & Lalère, B., 2010. *Une vision métrologique sur les approches intégratives de suivi de l’environnement : Etat de l’art et perspectives. Convention ONEMA - LNE n°1187/09 - Document DMSI/1*.
- Levavasseur, F., 2012. *Structure du paysage et fonctionnement hydrologique : application aux réseaux de fossés en zone viticole méditerranéenne*. Centre international d’études supérieures en sciences agronomiques.
- Li, H. et al., 2011. The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere*, 83, pp.271–280.
- Li, H., Helm, P. & Metcalfe, C.D., 2010. Sampling in the Great Lakes for pharmaceuticals, personal care products, and endocrine-disrupting substances using the passive polar organic chemical integrative sampler. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(4), pp.751–762.

- Li, Hongxia et al., 2010. Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental toxicology and chemistry / SETAC*, 29(11), pp.2461–9. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20865700> [Accessed January 4, 2015].
- Li, Y. et al., 2014. Enantioselectivity in tebuconazole and myclobutanil non-target toxicity and degradation in soils. *Chemosphere*. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653514013496> [Accessed December 22, 2014].
- Lissalde, Sophie, 2010. *Application et validation des échantillonneurs passifs du type POCIS pour l'échantillonnage intégré des pesticides dans les eaux du bassin versant charentais*. Université de Poitiers.
- Lissalde, Sophie et al., 2011. Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *Journal of chromatography. A*, 1218(11), pp.1492–1502. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21300363> [Accessed September 19, 2012].
- Lissalde, Sophie, Mazzella, Nicolas & Mazellier, Patrick, 2014. Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: Impacts of field exposure conditions. *The Science of the total environment*, 488-489C, pp.188–196. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714005798> [Accessed May 28, 2014].
- Lodish, H. et al., 2005. *Biologie moléculaire de la cellule* De Boeck U., Bruxelles. Available at: <https://books.google.fr/books?id=gSFbGLVFWMEC&printsec=frontcover&hl=fr#v=onepage&q&f=false>.
- Lucie, L. et al., 2012. Analyse comparée de différentes méthodes d'échantillonnage actif pour le suivi de la contamination en produits phytosanitaires dans les eaux de surface. Poitiers.
- Macleod, S.L., McClure, E.L. & Wong, C.S., 2007. Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(12), pp.2517–2529.
- Marcus, Y., 1998. *The properties of solvent*, Wiley ed.
- Martínez Bueno, María Jesús et al., 2009. Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS. *Talanta*, 77(4), pp.1518–27. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914008007029> [Accessed May 28, 2014].
- Mazzella, N et al., 2007. Dissipation of polar xenobiotics from pharmaceutical POCIS and suggestion of a performance reference compound. , pp.1–21.

- Mazzella, N et al., 2008. *Suivi de la contamination du bassin versant charentais par les pesticides : Améliorations méthodologiques et propositions pour les réseaux de surveillance Volet analytique et CAMPAGNE 2007.*
- Mazzella, N. et al., 2011. *Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE.*
- Mazzella, N. et al., 2010. Evaluation of the use of performance reference compounds in an Oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. *Environmental science & technology*, 44(5), pp.1713–1719.
- Mazzella, N., 2006. *Intérêt de dispositifs d'échantillonnage passif utilisables in situ pour rendre compte de l'exposition des milieux aquatiques aux pesticides et à leurs métabolites - Sujet post-doctoral Cemagref (09/2005 – 02/2007).*
- Mazzella, Nicolas, Dubernet, J.-F. & Delmas, François, 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers. Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *Journal of chromatography. A*, 1154(1-2), pp.42–51. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17439817> [Accessed March 15, 2012].
- McBride, D.K., 1989. *Managing pesticides to prevent groundwater contamination.*
- Membres de l'ORE OMERE, 2014. *Le dispositif d'observation sur le bassin versant de Roujan (Peyne, France).*
- Miège, C. et al., 2012. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 36, pp.128–143. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993612000945> [Accessed April 30, 2015].
- Miège, C. et al., 2004. Semipermeable Membrane Device-availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river waters and wastewater treatment plant effluents. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 24, pp.805–824.
- Mills, G.A. et al., 2010. Application of passive sampling techniques for monitoring the aquatic environment. In J. Namieśnik & P. Szefer, eds. *Analytical measurements in aquatic environments*. IWA Publishing, pp. 41–61. Available at: [https://books.google.fr/books?id=XoeYIZ_nt-QC&pg=PA43&lpg=PA43&dq=equilibrium+sampling+device&source=bl&ots=DmxNmha2ud&sig=8YGPYdwLEMLilu0qpDNhvQ7gGAQ&hl=fr&sa=X&ei=c3amVN3vOOrd7Qa6uIDgDg&ved=0CDAQ6AEwATgK#v=onepage&q=equilibrium sampling device&f=false](https://books.google.fr/books?id=XoeYIZ_nt-QC&pg=PA43&lpg=PA43&dq=equilibrium+sampling+device&source=bl&ots=DmxNmha2ud&sig=8YGPYdwLEMLilu0qpDNhvQ7gGAQ&hl=fr&sa=X&ei=c3amVN3vOOrd7Qa6uIDgDg&ved=0CDAQ6AEwATgK#v=onepage&q=equilibrium%20sampling%20device&f=false).
- Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, 2008. *Ecophyto 2018.*
- Ministère de l'Ecologie du Développement durable et de l'Energie, 2012a. Etat d'avancement de la démarche de protection pour les ouvrages grenelle de prélèvement d'eau potable.

- Available at: http://www.deb.developpement-durable.gouv.fr/telechargements/ouvrages_grenelles.php.
- Ministère de l'Ecologie du Développement durable et de l'Energie, 2012b. Guide relatif à l'évaluation de l'état des eaux de surface continentales (cours d'eau, canaux, plans d'eau). , p.84.
- Ministère de l'Ecologie du Développement durable et de l'Energie, L'essentiel sur... Les pesticides dans les eaux. Available at: <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/246/211/pesticides-plus-rencontres-cours-deau.html>.
- Ministre de l'Ecologie et du Développement Durable, 2005. *Circulaire DCE 2005/11 relative à la typologie nationale des eaux de surface (cours d'eau, plans d'eau, eau de transition et eaux côtières) en application de la directive 2000/60/DCE du 23 octobre 2000 du Parlement et du Conseil* .
- Morin, N. et al., 2012. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 36, pp.144–175. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993612000921> [Accessed October 8, 2012].
- Morin, N. et al., 2013. Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using “pharmaceutical” POCIS. *Talanta*, 109, pp.61–73. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914013000684> [Accessed May 27, 2014].
- Moschet, C. et al., 2014. Evaluation of in-situ calibration of Chemcatcher passive samplers for 322 micropollutants in agricultural and urban affected rivers. *Water Research*. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135414008756> [Accessed January 2, 2015].
- Mulligan, C., Fukue, M. & Sato, Y., 2010. *Sediments contamination and sustainable remediation*, IWA Publishing.
- Neitsch, S.L. et al., 2002. *Soil and Water Assessment Tool - Theoretical documentation*,
- Nicholls, D., 2008. Isolute ENV+.
- Nyoni, H. et al., 2011. Membrane assisted passive sampler for triazine compounds in water bodies--characterization of environmental conditions and field performance. *Analytica chimica acta*, 694(1-2), pp.75–82. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267011004454> [Accessed January 2, 2015].
- Observatoire des Résidus de Pesticides, 2013.
- Official website of the Nobel prize, 2013. Available at: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1948/.

- Overgaard, A. et al., 2013. The effect of perinatal exposure to ethinyl oestradiol or a mixture of endocrine disrupting pesticides on kisspeptin neurons in the rat hypothalamus. *Neurotoxicology*, 37, pp.154–62. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0161813X13000752> [Accessed August 15, 2014].
- Pare, N., 2011. *Pollution de l'eau par les pesticides en milieu viticole languedocien - Construction d'un modèle couplé pression-impact pour l'expérimentation virtuelle de pratiques culturales à l'échelle de petits bassins versants*. Centre international d'études supérieures en sciences agronomiques.
- Parlement Européen, 2001. *DCE Annexe X*,
- Parlement Européen, 2000. *Directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000*.
- Parlement Européen & Conseil de l'Union Européenne, 2013. *Directive n ° 2013 / 39 / UE du 12 / 08 / 13 modifiant les directives 2000 / 60 / CE et 2008 / 105 / CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau*.
- Parlement Européen & Conseil de l'Union Européenne, 2009. *Règlement (CE) n° 1107/2009 du Parlement Européen et du Conseil du 21 octobre 2009*.
- Pehkonen, S.O. & Qi, Z., 2002. The degradation of organophosphorus pesticides in natural waters : a critical review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 32(1), pp.17–72.
- Pérez-Ortega, P. et al., 2012. Generic sample treatment method for simultaneous determination of multiclass pesticides and mycotoxins in wines by liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of chromatography. A*, 1249, pp.32–40. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967312008862> [Accessed May 23, 2014].
- Pesce, S. et al., 2011. Combining polar organic chemical integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 159(3), pp.735–41. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749110005452> [Accessed September 3, 2014].
- Poulier, G., 2014. *Etude de l'échantillonnage intégratif passif pour l'évaluation réglementaire de la qualité des milieux aquatiques : application à la contamination en pesticides et en éléments trace métalliques des bassins versants du Trec et de l'Auvézère*. Université de Limoges.
- Prévot, L., 2015. L'observatoire de Roujan : bulletin d'information n°10 - mai 2015. , (6 mm), p.4.
- Prévot, L. et al., 2013. L'observatoire de Roujan : bulletin d'information n°7 - novembre 2013. , (71 mm), p.4.

- Prévo, L., Coulouma, G. & Fages, D., 2014. L'observatoire de Roujan : bulletin d'information n°9 - novembre 2014. , p.4.
- Prévo, L., Levavasseur, F. & Fages, D., 2011. L'observatoire de Roujan : bulletin d'information n°3 - octobre 2011. , 2011, p.4.
- Rodier, J. et al., 2009. Chapitre 10 : Micropolluants organiques. In Dunod, ed. *L'analyse de l'eau*. p. 439. Available at: <http://books.google.fr/books?id=qUEGsUBZkL0C&pg=PA458&lpg=PA458&dq=volume+de+fuite+extraction+sur+phase+solide&source=bl&ots=bRsBWwa1Va&sig=hQbYOJ9FYRD-DZWHmTDgVY48fjc&hl=fr&sa=X&ei=6mW1U5iRIoWx0QXJ74HgDw&sqi=2&ved=0CCUQ6AEwAQ#v=onepage&q=volume de fuite extraction sur phase solide&f=false>.
- Ruellan, A., 2010. *Des sols et des hommes - Un lien menacé* IRD Editio., Available at: http://books.google.fr/books?id=xB2_ImWdJzIC&pg=PA47&lpg=PA47&dq=sols+bruns+calcaires&source=bl&ots=OODzF7bxwt&sig=F43Z5aWKYL9KVGjdKul4aMEhiLo&hl=fr&sa=X&ei=W3bmUo_uGuav7QaImoCYCg&ved=0CDMQ6AEwAzgU#v=onepage&q&f=false.
- Sayen, S. & Guillon, E., 2010. *Transfert des produits phytosanitaires : du sol à l'eau* Editions T., Available at: https://books.google.fr/books?id=b3cKmuuhagIC&pg=PA7&lpg=PA7&dq=solubilit%C3%A9+dans+l'eau+pesticides&source=bl&ots=VYmvOsv37P&sig=eCsr5suPM8AvaN0qmONVXvVGYuA&hl=fr&sa=X&ei=OvNSVbn5NsKyUa_1gMgC&ved=0CD8Q6AEwATgK#v=onepage&q=solubilit%C3%A9 dans l'eau pesticides&f=false.
- Schäfer, R.B. et al., 2012. Effects of pesticide toxicity, salinity and other environmental variables on selected ecosystem functions in streams and the relevance for ecosystem services. *The Science of the total environment*, 415, pp.69–78. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969711005912> [Accessed September 1, 2014].
- Schmitz, J., Hahn, M. & Brühl, C.A., 2014. Agrochemicals in field margins – An experimental field study to assess the impacts of pesticides and fertilizers on a natural plant community. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 193, pp.60–69. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167880914002424> [Accessed August 31, 2014].
- Sharom, M.S. & Solomon, K.R., 1981. Adsorption and desorption of permethrin and other pesticides on glass and plastic materials used in bioassay procedures. *Canadian journal of fisheries and aquatic sciences*, 38, pp.199–204.
- Van der Sluijs, J.P. et al., 2013. Neonicotinoids, bee disorders and the sustainability of pollinator services. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 5(3-4), pp.293–305. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877343513000493> [Accessed July 9, 2014].

- Södergren, A., 1987. Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environmental science & technology*, 21(9), pp.855–858. Available at: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=7501060> [Accessed December 2, 2013].
- Soulier, C., 2012. *Présence et devenir des alkylphénols, de leurs dérivés et des composés pharmaceutiques dans les effluents. Intérêt des échantillonneurs passifs*. Université Bordeaux 1.
- Stan, H.-J. et al., 1995. *Analysis of pesticides in ground and surface water I Chemistry* ., Springer.
- Stuer-Lauridsen, F., 2005. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 136(3), pp.503–524.
- Thanh, T.T., 2010. *Laboratory calibration of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) for passive sampling of pharmaceuticals in aquatic environments*.
- Togola, Anne & Budzinski, Hélène, 2007. Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Analytical chemistry*, 79(17), pp.6734–6741. Available at: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=19061654> [Accessed December 11, 2013].
- Tortrat, F., 2005. *Modélisation orientée décision des processus de transfert par ruissellement et subsurface des herbicides dans les bassins versants agricoles*. Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes.
- Tron, I., Piquet, O. & Cohuet, S., 2001. *Effets chroniques des pesticides sur la santé : état actuel des connaissances*,
- Tusseau-Vuillemin, M.-H. et al., 2007. Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Science of the total environment*, 375, pp.244–256.
- Union des Industries Chimiques, 1999.
- Union des Industries de la Protection des Plantes, 2003
- Union des Industries de la Protection des Plantes, 2013.
- USGS, 2004. Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS).
- Vermeirssen, E., 2011. Practical applications of passive sampling in Switzerland.
- Vermeirssen, E. et al., 2007. The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Empore SDB-RPS disks. *Journal of environmental monitoring : JEM*, 10(1), pp.119–128.
- Vermeirssen, Etienne L M et al., 2009. Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides - evaluation of three Chemcatcher configurations. *Water research*, 43(4), pp.903–14. Available at:

- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135408005708> [Accessed January 2, 2015].
- Vermeirssen, Etienne L.M. et al., 2012. Transfer Kinetics of Polar Organic Compounds over Polyethersulfone Membranes in the Passive Samplers Pocis and Chemcatcher. *Environmental science & technology*, 46(12), pp.6759–6766. Available at: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=26029258> [Accessed January 3, 2015].
- Vrana, Branislav et al., 2006. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 142(2), pp.333–43. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026974910500518X> [Accessed May 27, 2015].
- Vrana, Branislav et al., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(10), pp.845–868. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993605001743> [Accessed March 15, 2012].
- Waters, 1999. Oasis HLB sample extraction products.
- Waters, 2003. Oasis sample extraction products.
- Wauchope, R.D. et al., 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest management science*, 58(5), pp.419–445. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11997969> [Accessed July 21, 2012].
- Weber, D., 1997. Method Development in Solid Phase Extraction using ISOLUTE ENV + ® SPE Columns for the Extraction of Aqueous Samples C18 , C18 (EC), MFC18 PH , PH (EC) In method development using ISOLUTE ® ENV + , the following points are important : Sample pre-treat. , (page 1), pp.1–5.
- Wheelock, C.E. et al., 2005. Influence of container adsorption upon observed pyrethroid toxicity to *Ceriodaphnia dubia* and *Hyalella azteca*. *Aquatic toxicology*, 74(1), pp.47–52.
- World Health Organization, 1990. *Public health impact of pesticides used in agriculture*.
- Wund, P., 2013. *Développements d'échantillonneurs passifs pour l'étude de la contamination des eaux par les micropolluants organiques*. Université de Bordeaux.
- Xue, J. et al., 2014. Rapid and sensitive analysis of nine fungicide residues in chrysanthemum by matrix extraction-vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences*, 975C, pp.9–17. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570023214006709> [Accessed December 12, 2014].
- Zabiegała, B. et al., 2010. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396, pp.273–296.

Zhang & Davison, 1995. New in-situ procedures for measuring trace metals in pore waters.
ASTM STP, 1293, pp.170–181.

Zumdahl, S.S., 1998. *Chimie des solutions* , De Boeck.

Annexes

Annexe I : Critères physico-chimiques de caractérisation du comportement d'un pesticide dans l'environnement

Le comportement d'un pesticide dans l'environnement va varier selon les caractéristiques même du milieu concerné mais aussi selon les propres caractéristiques physico-chimiques de ce pesticide. Cinq critères sont particulièrement importants :

- La solubilité dans l'eau ;
- Le temps de demi-vie : DT 50 ;
- Le coefficient de partage carbone organique/eau : K_{oc} ;
- La pression de vapeur ;
- La constante de Henry.

☞ La solubilité dans l'eau :

C'est la concentration maximale du composé qui peut être dissoute dans l'eau à une température donnée. Les tables donnent généralement cette valeur à 20°C et exprimée en mg/L.

Tableau 45 : Classification des composés selon leur solubilité
(<http://www.fao.org/docrep/005/x2570f/X2570F07.htm>)

Solubilité (mg/L)	Classification
< 0,1	Insoluble
0,1-1	Légèrement soluble
1-10	Moyennement soluble
10-100	Soluble
>100	Fortement soluble

☞ Le temps de demi-vie :

C'est le temps nécessaire pour que 50% de la substance considérée se transforme *via* les procédés de dégradation (biodégradation, hydrolyse et photolyse). La FAO a comme pour la solubilité dans l'eau, établi des classes de composés en fonction des DT 50 (exprimées en jours).

Tableau 46 : Classification des composés selon leur temps de demi-vie
(<http://www.fao.org/docrep/005/x2570f/X2570F07.htm>)

DT 50 (j)	Classification
< 20	Facilement dégradable
20-60	Assez dégradable
60-180	Légèrement dégradable
>180	Très légèrement dégradable

Le coefficient de partage carbone organique/eau K_{oc} :

Exprimé en L/kg, c'est le rapport entre la quantité absorbée d'une molécule considérée par unité de poids de carbone organique du sol et de sa concentration en solution aqueuse à l'équilibre.

Ainsi, plus K_{oc} sera grand, plus la molécule sera « liée » préférentiellement au sol et moins elle sera mobile.

Un classement a été mis en place en 1994 par le comité de liaison du ministère de l'Environnement/Ministère de l'Agriculture :

- K_{oc}<100 : mobile
- 100<K_{oc}<500 : moyennement mobile
- K_{oc}>500 : très peu mobile

Pression de vapeur :

La pression de vapeur exprimée en Pascal est la pression à laquelle, à une température donnée, la phase gazeuse d'un composé est en équilibre avec sa phase liquide ou solide. Ceci montre donc la capacité d'un composé à se volatiliser. Plus la pression de vapeur augmente plus la molécule est volatile.

La constante de Henry :

La constante de Henry (exprimée en Pascal/m³/mole) est étroitement liée à la pression de vapeur puisque c'est le rapport entre la pression de vapeur et sa concentration dans l'eau. Elle permet de déterminer la capacité d'un composé en solution à se volatiliser.

Annexe II : La phase Oasis HLB

La phase Oasis HLB a été mise sur le marché en 1996 et a révolutionné l'extraction sur phase solide. C'est un copolymère macroporeux « mouillable » consistant en un mélange savant de deux monomères : le divinylbenzène (lipophile) et le N-vinylpyrrolidone (hydrophile) (Figure 72).

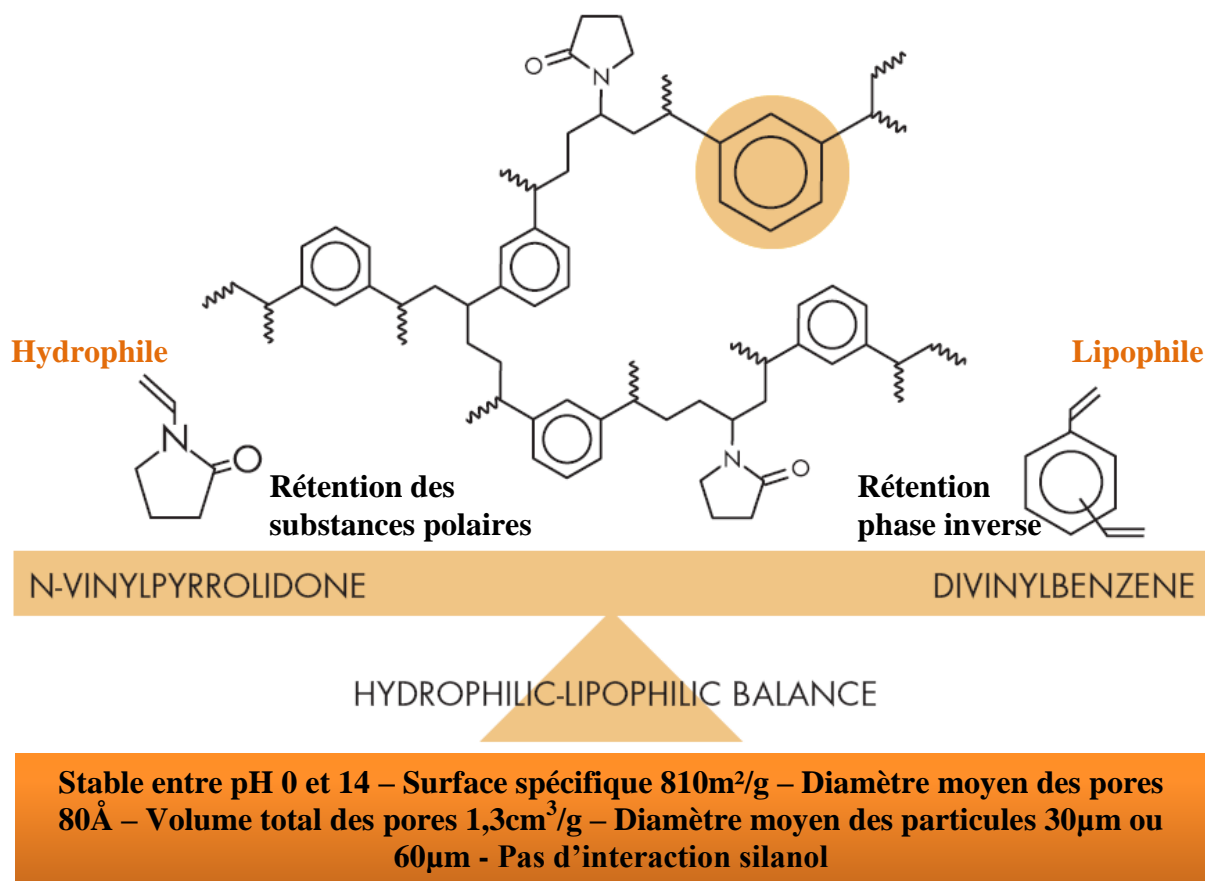


Figure 72 : Structure et fonctions de la phase Oasis HLB (Waters 2003)

L'adsorbant est donc un support hydrophile-lipophile en phase inverse qui va pouvoir être utilisé pour récupérer à la fois les composés « parents » polaires et non polaires, ainsi que leurs métabolites avec un unique protocole.

L'Oasis HLB assure d'excellents rendements, sans mécanisme de rétention secondaire indésirable. Les composés très polaires peuvent être facilement extraits avec de forts rendements, même pour des concentrations d'échantillons allant jusqu'au pg.mL^{-1} , sans se soucier des problèmes de faibles rendements typiquement rencontrés pour les phases traditionnelles de type C_{18} ou d'autres adsorbants polymériques (Figure 73). On arrive en effet à une capacité de rétention jusqu'à 3 à 10 fois supérieure à celle de la phase C_{18} .

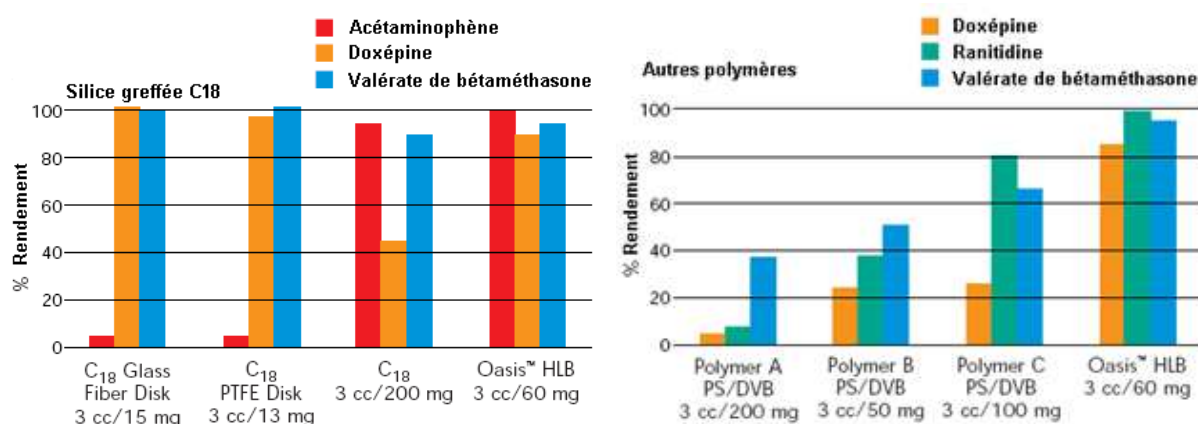


Figure 73 : Comparatifs de rendements, Oasis HLB versus C₁₈ et autres polymères (Waters 1999)

La principale cause des faibles rendements obtenus par SPE provient de la nécessité d'humidifier préalablement les phases inverses adsorbantes traditionnelles avec un solvant organique miscible à l'eau et les garder mouillées avant d'extraire l'échantillon (matrice aqueuse). Si l'adsorbant sèche avant de charger l'échantillon, la rétention des analytes chute brusquement (Figure 74). La capacité est donc fortement compromise et la perte d'échantillon peut être significative. Depuis que l'Oasis HLB est apparue sur le marché, sa capacité de forte rétention et l'obtention d'excellents rendements d'une large gamme d'analytes même si l'adsorbant est sec a été largement démontrée. La méthode est ainsi robuste et demande moins de répétition d'analyses. Ceci permet également aux analystes de gagner du temps sur cette étape de préconcentration qui nécessitait un suivi constant pour éviter le séchage.

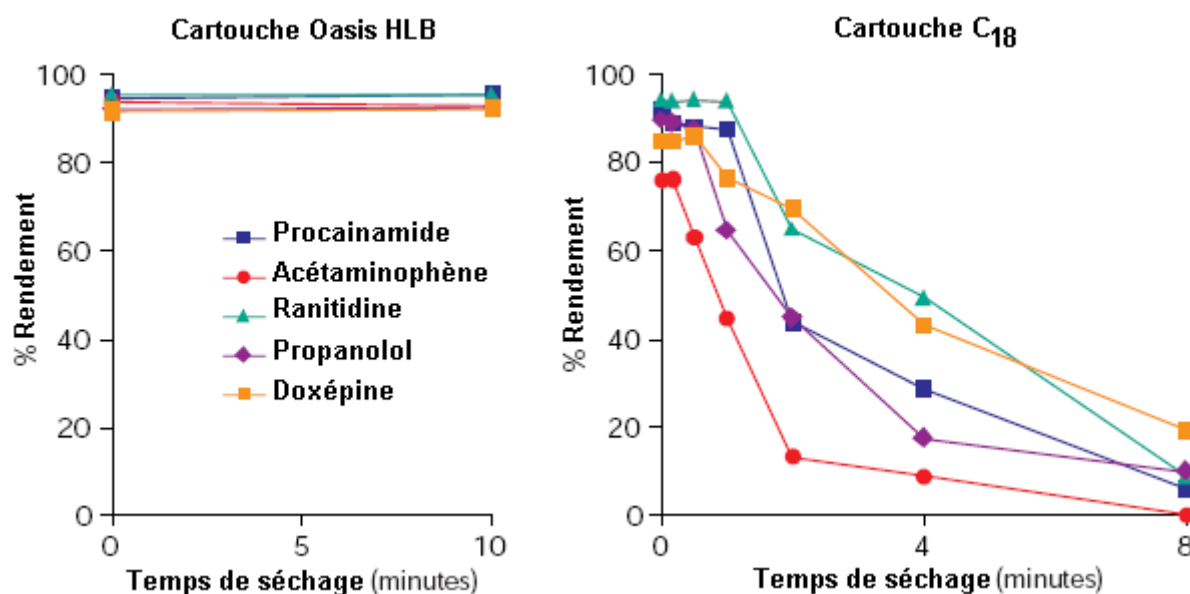


Figure 74 : Effet du séchage sur le rendement d'extraction, Oasis HLB versus C₁₈ (Waters 1999)

Pour optimiser la qualité des résultats d'analyse, et minimiser les coûts analytiques, une préparation d'échantillon est requise. La phase Oasis HLB permet de développer facilement et rapidement des méthodes de préparation qui vont amener à de forts rendements (>85% pour la plupart des composés) et à une reproductibilité élevée (RSD < 5%). La Figure 75 montre un protocole générique de développement rapide de méthode utilisant la phase Oasis HLB (Waters 1999).

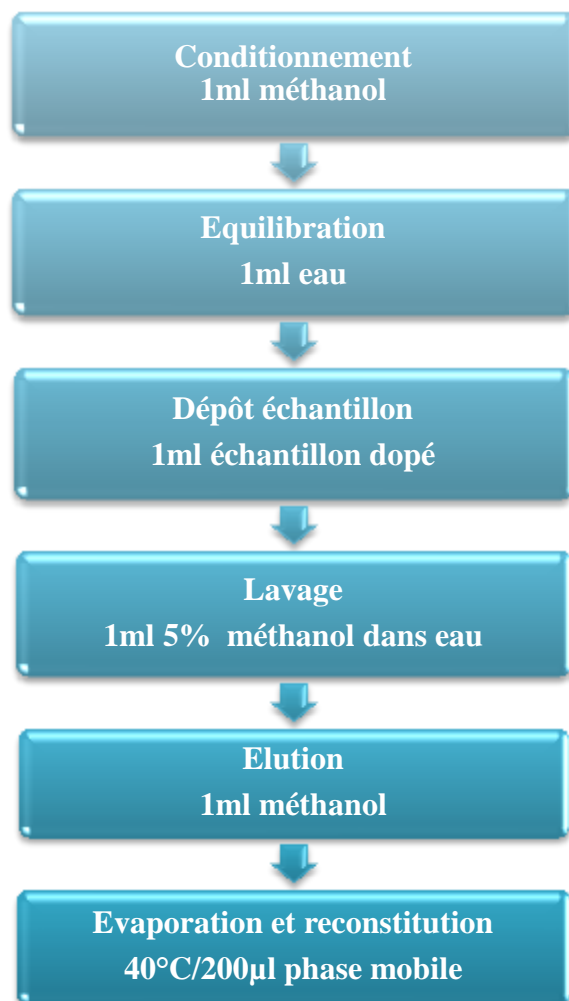


Figure 75 : Protocole « générique » SPE de développement rapide de méthode analytique (Waters 1999)

Annexe III : Le mélange triphasique « configuration pesticides »

Comme son nom l'indique, cet adsorbant est constitué de trois phases polymériques :

- la phase Isolute ENV + polystyrène divinylbenzène (80% en poids),
- l'Ambersorb 1500 carbone dispersé sur Biobeads S-X3 (20% en poids).

Isolute ENV +

L'Isolute ENV+ est un copolymère hydroxylé de polystyrène-divinylbenzène d'une porosité nominale de 800Å et dont la taille moyenne des particules (de forme irrégulière) est de 90µm. Cette phase est utilisée pour extraire diverses molécules (dans une large gamme de polarité) hautement solubles dans l'eau grâce à des interactions hydrophobes. En effet, il s'agit là d'une phase très hydrophobe (Figure 76) qui va permettre, en outre, l'extraction de composés pharmaceutiques très polaires et de leurs métabolites qui ne sont pas extraits par les phases traditionnelles de type C₈ ou C₁₈.

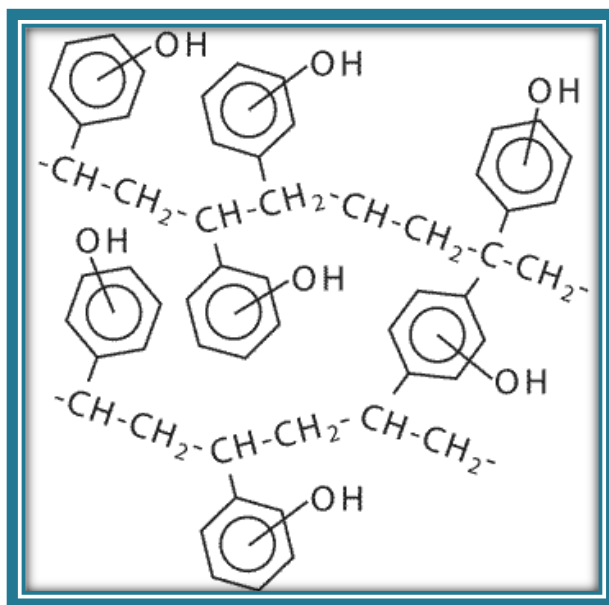


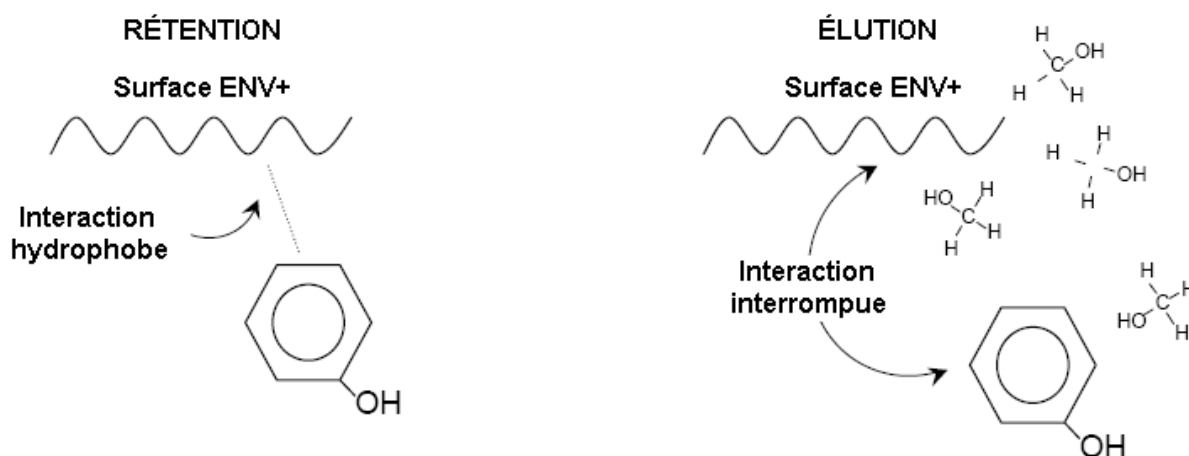
Figure 76 : Structure de la phase Isolute ENV+ (Nicholls 2008)

L'optimisation de la structure des pores et une surface spécifique élevée permettent d'assurer de forts rendements pour de nombreux analytes. La pureté du polymère représente une amélioration considérable par rapport aux polymères de polystyrène-divinylbenzène de première génération. L'absence de monomère assure la compatibilité de l'Isolute ENV+ avec les préoccupations environnementales actuelles.

Du fait de la nature très hydrophobe de la phase Isolute ENV+, la préparation de l'échantillon n'est souvent pas nécessaire. Pour des échantillons très visqueux, de l'eau ultrapure peut être utilisée pour réduire la viscosité.

L'efficacité d'extraction de composés polaires ionisables en utilisant des colonnes Isolute ENV+ est améliorée en éliminant l'ionisation des molécules grâce au contrôle du pH de l'échantillon. La règle du « 2 unités de pH » est appliquée. Par exemple, pour l'extraction d'un herbicide acide comme le 2,4-D (pKa 3,05), l'efficacité de l'extraction peut être optimisée en ajustant le pH à 2 unités en dessous du pKa, c'est-à-dire à pH 1,05 ou plus bas. De même, pour les analytes basiques, les rendements peuvent souvent être améliorés en ajustant le pH au moins 2 unités en dessous de la valeur pK de l'analyte.

Pour l'extraction d'analytes non ionisables, l'ajustement du pH de l'échantillon peut là encore s'avérer avantageux car il peut diminuer la rétention des interférents polaires ionisables.



RÉTENTION : Des interactions hydrophobes entre analyte et adsorbant retiennent l'analyte lors du dépôt d'échantillon

ÉLUTION : Un solvant qui peut interrompre les interactions hydrophobes, comme le méthanol, va entrer en compétition pour interagir avec la surface, et éluer l'analyte

Figure 77 : Rétention et élution avec la phase Isolute ENV+ (Weber 1997)

Les colonnes Isolute ENV+ peuvent être utilisées sans solvation ou équilibration. Pour les analytes demandant une haute sensibilité, pour lesquels il est nécessaire de s'assurer qu'il n'y aura pas d'interférences provenant de l'adsorbant, les colonnes peuvent être rincées avec un solvant miscible à l'eau (comme le méthanol, l'acétone ou l'acétonitrile) avant le dépôt de l'échantillon. Ce rinçage doit être suivi d'un rinçage à l'eau distillée pour retirer l'excès de solvant.

Quand on développe une méthode utilisant l'Isolute ENV+, de bons points de départ pour les débits à employer sont : 1ml/min pour des colonnes d'un millilitre, 3ml/min pour des colonnes de 3ml et 7ml/min pour des colonnes de 6ml. Une augmentation des taux de chargement après établissement de la méthode est possible et peut atteindre, pour certains analytes, 120ml/min avec des colonnes de 6ml pour obtenir de bons rendements.

Le solvant couramment utilisé pour l'élution des interférents est l'eau ultrapure.

Si le contrôle du pH est nécessaire pour maximiser les rendements d'analytes, maintenir le pH du solvant d'élution des interférents au même pH est souvent nécessaire pour éviter la perte d'analytes durant cette étape. Pour améliorer la pureté de l'extrait, il est parfois possible d'ajouter un solvant organique miscible à l'eau (comme le méthanol) au solvant d'élution des interférents sans éluer les analytes.

Pour les analytes polaires non ionisables, le contrôle du pH du solvant d'élution des interférents peut être approprié s'il est possible de minimiser la rétention de ces interférents en favorisant leur ionisation par un ajustement du pH du solvant d'élution.

Les analytes peuvent être élués en utilisant un solvant organique comme le méthanol, le tétrahydrofurane (THF), l'isopropanol, l'acétonitrile, l'acétone, l'acétate d'éthyle et l'acide acétique. Il a été démontré qu'ajouter un faible pourcentage d'acide organique au solvant d'élution améliore le rendement de beaucoup de composés acides.

La capacité de la phase Isolute ENV+ à retenir quelques-uns des herbicides/pesticides les plus polaires solubles dans l'eau signifie que pour la plupart des développements de méthode, un rendement faible d'analyte est le plus souvent dû à des difficultés lors de l'élution plutôt qu'à des problèmes de rétention. Ces problèmes sont particulièrement remarquables quand on essaie d'éluer les analytes de la colonne avec un solvant non miscible dans l'eau comme l'hexane, l'acétate d'éthyle et le dichlorométhane sans que le lit d'adsorbant Isolute ENV+ ne sèche complètement en utilisant un dispositif d'extraction ou une pression positive. Une faible reproductibilité lors de l'étape d'élution due à la variabilité du séchage est peut-être mieux maîtrisée par un mélange de solvants miscibles à l'eau comme le mélange acétone : acétate d'éthyle (1 : 1, v/v) que par l'acétate d'éthyle seul. Cela peut significativement améliorer la robustesse de la procédure.

Pour quelques composés acides comme les phénols chlorés, une élution efficace avec l'acétate d'éthyle avant analyse par GC peut être obtenue par addition d'acide acétique glacé à l'acétate

d'éthyle comme substitut des mélanges acétone/acétate d'éthyle. Une autre solution serait d'éluer avec un autre solvant miscible à l'eau comme le méthanol.

Biobeads S-X3

Les particules sphériques non aqueuses Biobeads S-X3 sont neutres et forment un copolymère poreux de polystyrène-divinylbenzène. Leurs limites d'exclusion allant de 400 à 14000 daltons font d'elles des candidates idéales pour le fractionnement et la séparation de polymères organiques de faible poids moléculaire et autres composés hydrophobes par perméation de gel.

La filtration sur gel aussi appelée perméation de gel est une méthode de séparation des molécules en fonction de leur taille et de leur forme. Cette méthode est basée sur la différence de pénétration des molécules de l'échantillon dans les pores du « gel » (phase stationnaire). Les composés ayant un diamètre supérieur à celui des pores ne sont pas retenus et sont élués les premiers. Les composés se situant dans la gamme de poids moléculaire tolérée, sont retenus dans le gel. Plus le composé a un faible poids moléculaire, plus il est retenu dans le gel et est élué tardivement.

La quantité de réticulations de divinylbenzène détermine la taille des pores et la limite d'exclusion du gel particulière qui en découle : plus le gel est réticulé, plus les pores sont petits. Les particules Biobeads S-X3 sont disponibles avec un pourcentage de réticulation allant de 1 à 12%. Outre la réticulation, le type d'éluant utilisé impacte aussi la dimension des pores et la limite d'exclusion : l'expansion maximale de la matrice est atteinte avec des solvants relativement non polaires, aromatiques. Les éluants compatibles avec les particules Biobeads SX 3 sont des solvants organiques comme le tétrachlorure de carbone, le tétrahydrofurane, le chlorure de méthylène, les composés aromatiques, les mélanges de solvants...

Annexe IV : Concentrations en pesticides (en µg/g de phase) dans les POCIS exposés entre septembre et décembre 2011

	Concentration (µg/g de phase POCIS)											
	27 09 11	27 09 11	27 09 11	27 09 11	23 11 11	23 11 11	09 12 11	09 12 11	09 12 11	09 12 11	20 12 11	20 12 11
	Puissalicon amont	Puissalicon aval	Puissalicon amont	Puissalicon aval	Paulhan	Paulhan	Puissalicon aval ruisseau	Paulhan	Paulhan	Paulhan		
atrazine						0,14						
atrazine déséthyle (DEA)						0,13	0,14					
atrazine déisopropyl (DIA)		0,29		0,39	0,39	0,42	0,83	0,54	0,92		0,52	
chlortoluron						0,14						
1-(3,4-dichlorophényl)-3- méthylurée (DCPMU)					0,14		0,4					
diméthomorphe				0,11								
diuron						0,11	0,84		0,25		0,15	
flusilazole	0,17		0,17									
hexaconazole												
hydroxy terbuthylazine	0,42	2,08	0,48	2,56	10,49	12,6	11,29	10,46	30,7		14,31	
iprovalicarbe	0,23		0,25									
métalaxyl	0,84	1,99	0,86	1,96	1,5	0,78	0,35					
métobromuron						0,12						
myclobutanil	2,26	0,38	2,33	0,39	0,19	0,15	0,22					
norflurazon							0,17					
propiconazole	0,22		0,21									
propyzamide	0,45	0,61	0,45	0,61								
pyrimicarbe						0,17						
simazine		1		1,04	0,7	1,03	2,74	0,5	1,55		0,72	
simazine hydroxy	0,11	1,82	0,15	2,44	3,05	5,62	3,29	2,84	7,21		3,98	
spiroxamine	1,38	5,09	1,64	3,19								
tébuconazole	1,78	7,12	1,76	6,36	1,35	0,9	0,85	0,41	2		1,17	
terbuméton déséthyle												
terbuthylazine					0,58	2,02	0,19	2,33	7,19		3,44	
terbuthylazine déséthyle		0,13		0,2	2,14	1,05	5,09	0,74	2,29		1,15	
tétraconazole	0,42	0,1	0,45	0,9			3,75	2,02	4,95		2,57	
triadiménol	3,31	2,41	3,5	1,99	0,89		0,23					
desmétrine						0,12			0,23		0,16	

Annexe V : Paramètres chromatographiques des analyses en LC-MS/MS des molécules ciblées

La séparation chromatographique des analytes d'intérêt a été réalisée sur une chaîne HPLC Infinity 1290 (Agilent Technologies, Les Ulis). Le pilotage du système se fait via le logiciel MassHunter. La séparation des molécules a été réalisée par chromatographie de partage à polarité de phase inversée avec, pour phase stationnaire, une colonne Kinetex C18 (Phenomenex, Le Pecq) (100 x 2,10 mm ; 1,70µm). Cette phase stationnaire est apolaire et nécessite l'utilisation d'un éluant polaire ; les molécules polaires sont éluées les premières. L'éluant utilisé en mode gradient (Tableau 47) est un mélange binaire d'eau ultrapure (tamponnée à 10mM d'acétate d'ammonium et acidifiée à 0,1% volumique d'acide formique) et de méthanol.

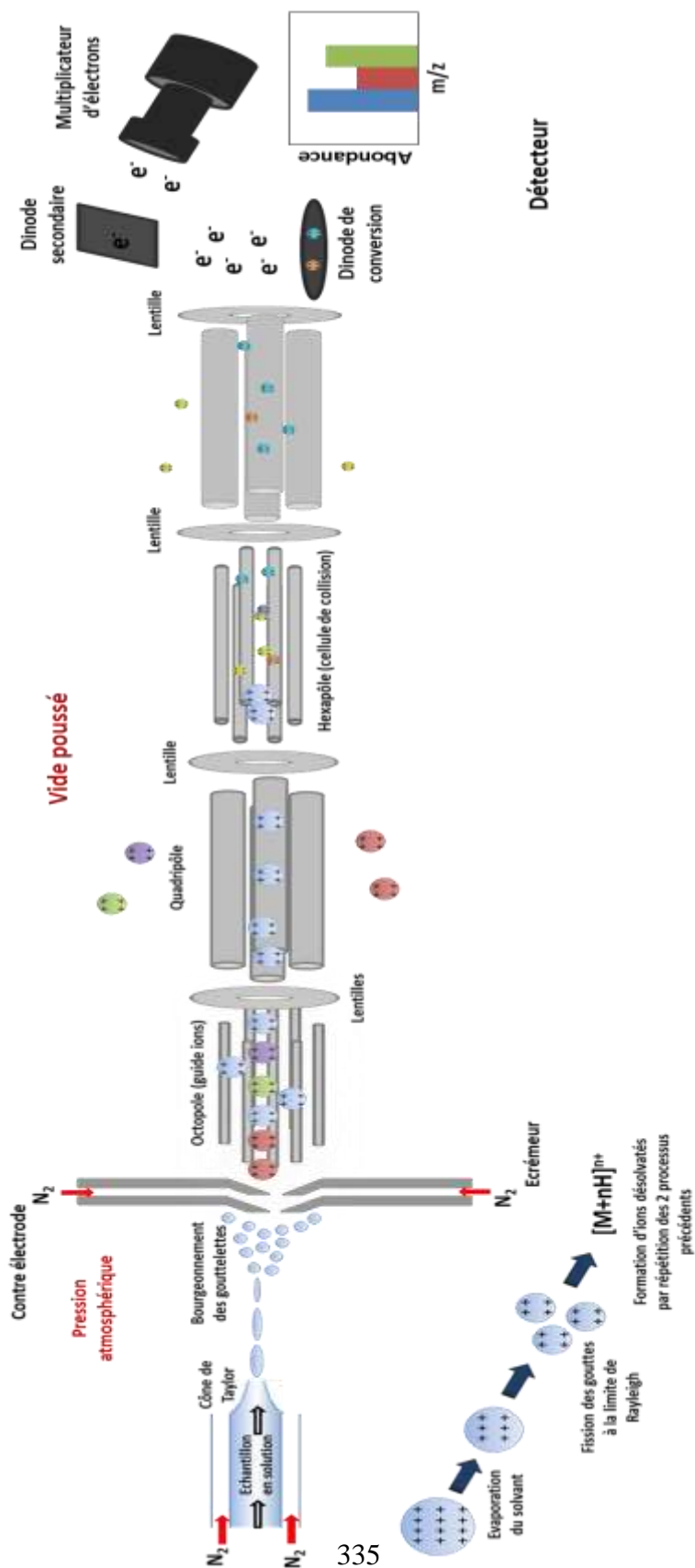
Tableau 47 : Composition et programmation du gradient

Temps (min)	% MeOH	%EMQ (10mM acétate d'ammonium ; 0,1% acide formique)
0 → 14	0 → 100	100 → 0
14 → 15	100	0
15 → 17	100 → 0	0 → 100
17 → 20	0	100

5 µL d'échantillon sont injectés dans la colonne thermostatée à 35°C.

La chaîne HPLC est couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle 6460 (Agilent Technologies, Les Ulis). Ce dernier est utilisé en mode MRM et deux transitions (de quantification et de confirmation) sont utilisées (voir chapitre 2 § 2.2.2).

Annexe VI : Schéma de fonctionnement de la chaîne HPLC couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC-ESI-MS/MS)



Annexe VII : Paramètres chromatographiques des analyses en GC-MS/MS des molécules ciblées

L'analyse chromatographique des analytes a été réalisée sur un chromatographe en phase gazeuse 7890A (Agilent Technologies, Les Ulis). La séparation a été effectuée avec l'aide d'une colonne capillaire HP-5MS-UI (5% phényl) - méthylpolysiloxane (Agilent J&W, Les Ulis) capable de résister à des températures allant jusqu'à 350°C.

Les paramètres de la méthode chromatographiques sont :

- injecteur : PTV (Programmable Temperature Variations) Solvent Vent
- purge : débit 100mL/min durant 6 minutes
- pression : 9,3508 psi
- débit du gaz vecteur : 1,1mL/min
- four : la montée en température du four se fait par programmation de rampes de température (Tableau 48) pour minimiser au plus possible le problème des molécules thermolabiles.

Tableau 48 : Rampes de température du four

	Taux (°C/min)	Température (°C)	Durée (minutes)
Initial		60	6
Rampe 1	25	150	0
Rampe 2	3	200	0
Rampe 3	8	300	10

Annexe VIII : Calibration en laboratoire CALIPEST

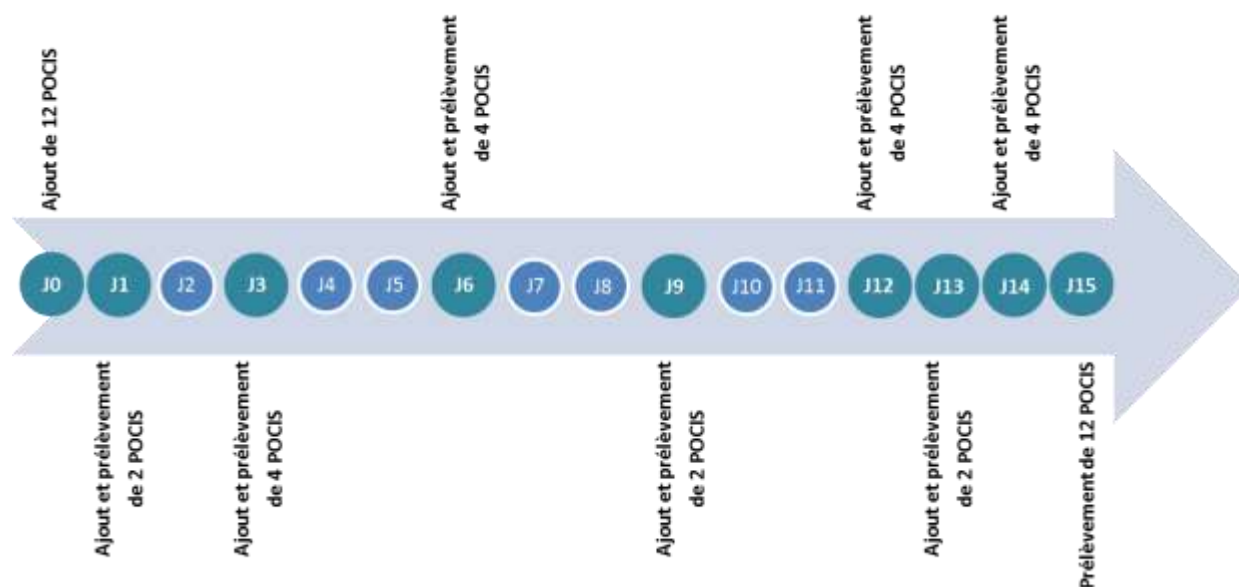


Figure 78 : Plan d'échantillonnage de la calibration CALIPEST

Tableau 49 : Plan expérimental de la calibration CALIPEST

Jours	Prélèvement	Ajout
J0	Mise en place de 12 POCIS : 2t1DCM1, 2t3DCM1, 2t6DCM1, 2t9DCM1, 2t12DCM1, 2t15DCM1	
J1	2t1DCM1	2t2DCM1
J2		
J3	2t3DCM1 2t2DCM1	2t3DCM2 2t12MeOH1
J4		
J5		
J6	2t6DCM1 2t3DCM2	2t9DCM2 2t6DCM2
J7		
J8		
J9	2t9DCM1	2t6MeOH1
J10		
J11		
J12	2t12DCM1 2t6DCM2	2t1,5DCM1 2t2DCM2
J13	2t1,5DCM1 soir	2t0,5DCM1
J14	2t2DCM2 2t0,5DCM1 matin	2t1DCM2 2t1DCM3
J15	2t15DCM1 2t9DCM2 2t6MeOH1 2t1DCM2 2t1DCM3 2t12MeOH1	—

Codage

2txDCM/MeOHy

2 : POCIS ajoutés ou prélevés

x : nombre de jours d'exposition

DCM/MeOH : solvant d'enrobage de la phase

y : Ordre du duplicat d'un même temps d'exposition

Annexe IX : Calibration en laboratoire CALSECHE

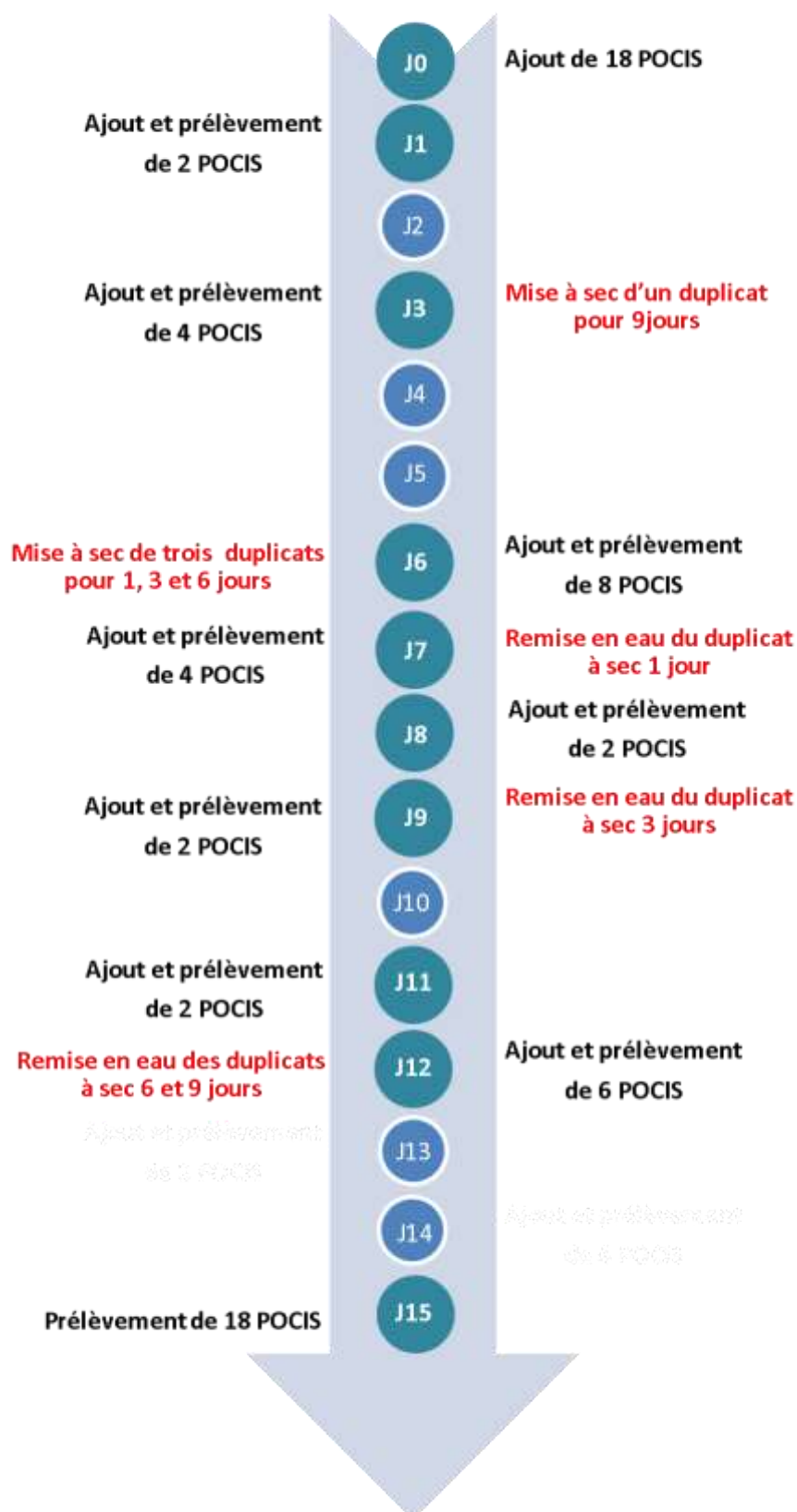


Figure 79 : Plan d'échantillonnage de la calibration CALSECHE

Tableau 50 : Plan expérimental de la calibration CALSECHE

Jours	Prélèvement	Rajout
0		2 sec1j 2 sec3j 2 sec6j 2 sec9j 2 Temoin6j 2 Temoin9j 2 t15A 2 t12A 2 t1A
1	2t1A	2t6A
2		
3	2 sec9j 2 Temoin9j	2t9A (temoin9B) 2t12B
4		
5		
6	2 sec1j 2 sec3j 2 sec6j 2 Temoin6j	2t2A 2temoin 6B 2temoin1A 2 temoin3A
7	2t6A 2temoin1A	2 sec1j 2t8A
8	2t2A	2t3A
9	2 temoin3A	2 sec3j
10		
11	2t3A	2t4A
12	2 t12A 2t9A (temoin9B) 2temoin 6B	2 sec6j 2 sec9j 2t3B
13		
14		
15	2 t15A 2t12B 2 sec1j 2 sec3j 2 sec6j 2 sec9j 2t4A 2t8A 2t3B	

Codage :

2 txy

2seczj

2Temoinzj

2 : POCIS ajoutés ou prélevés

x: nombre de jours d'exposition

y: ordre du duplicat pour un

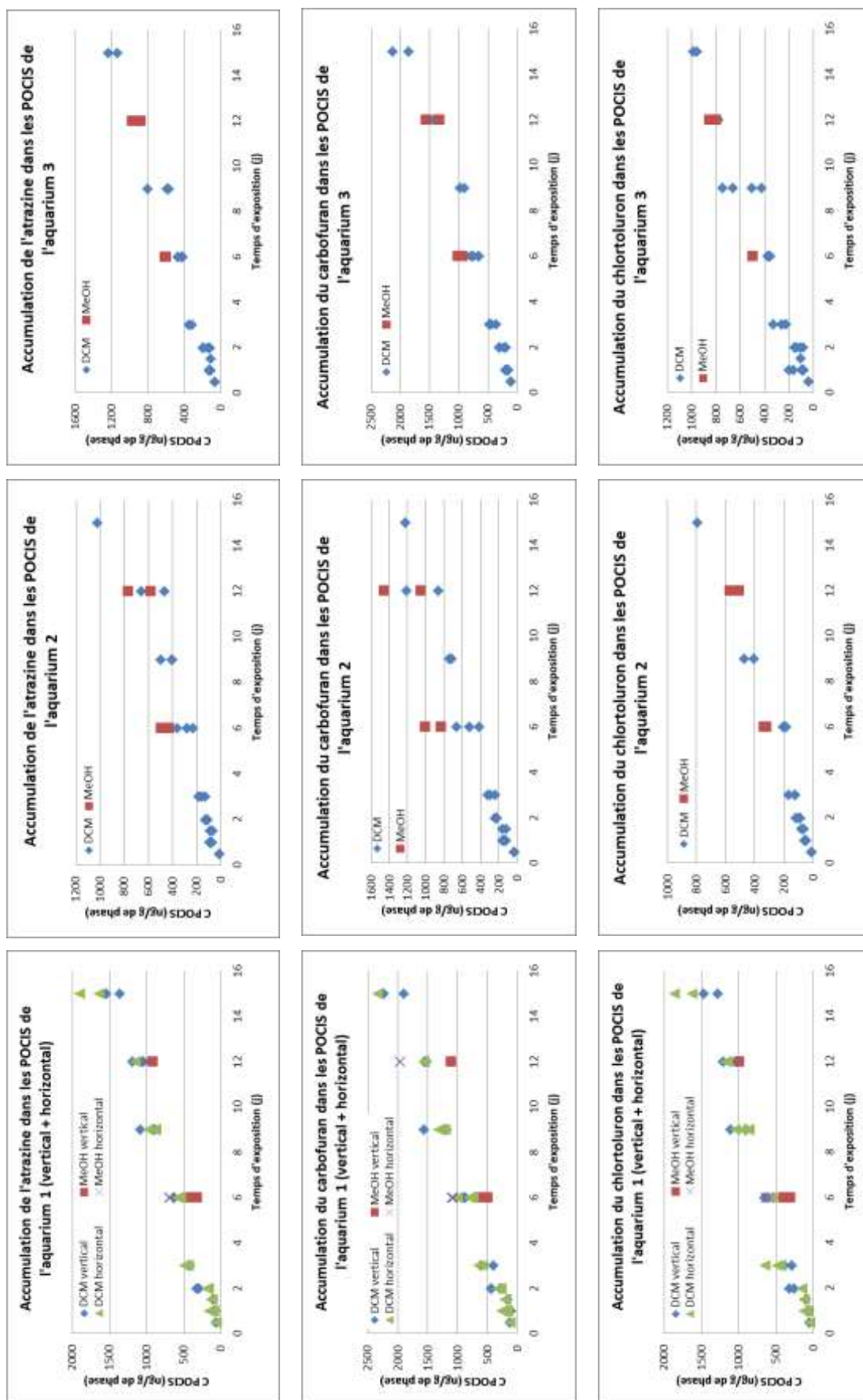
même temps d'exposition

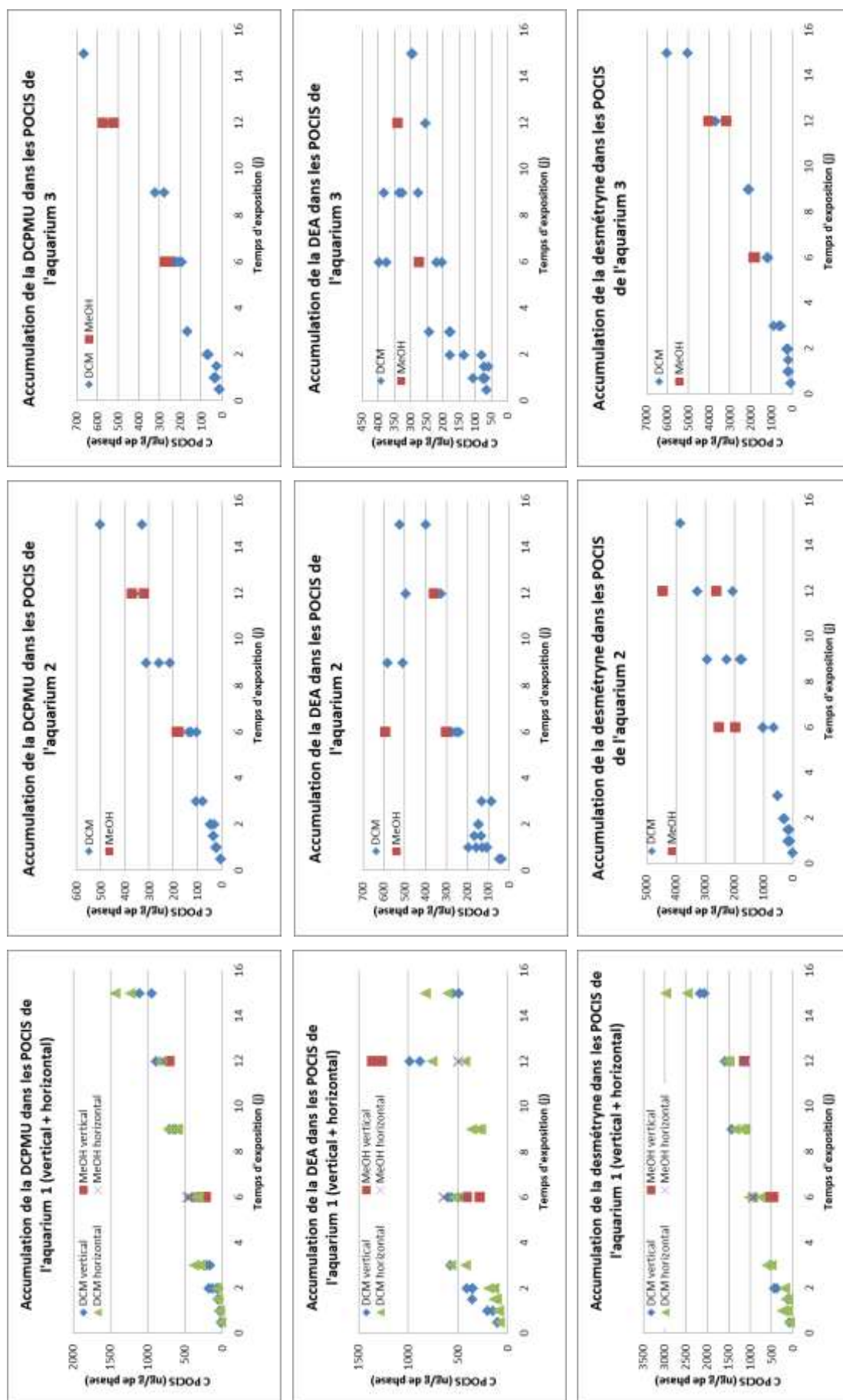
z : nombre de jours de mise à sec

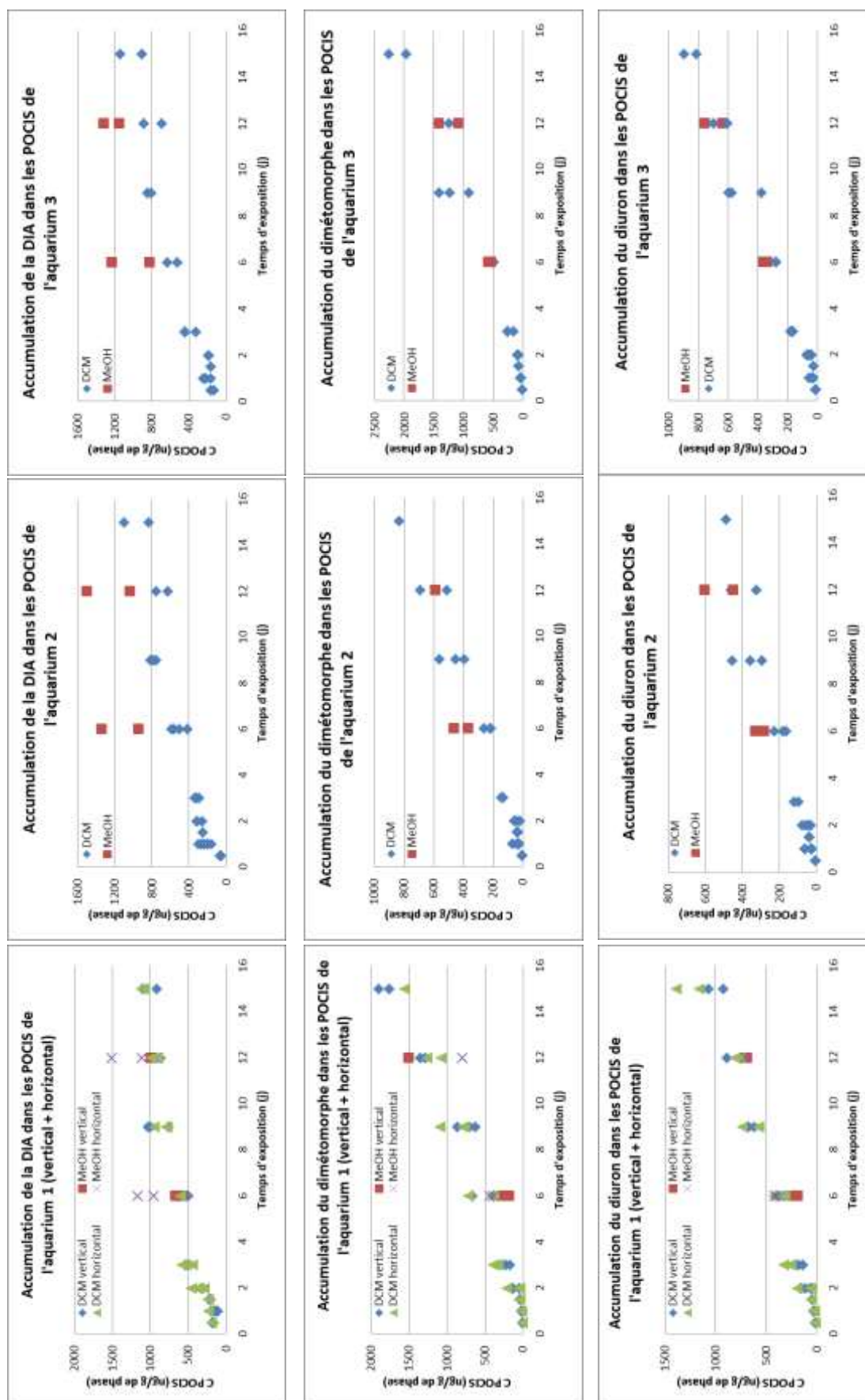
Temoin : témoin de retrait et

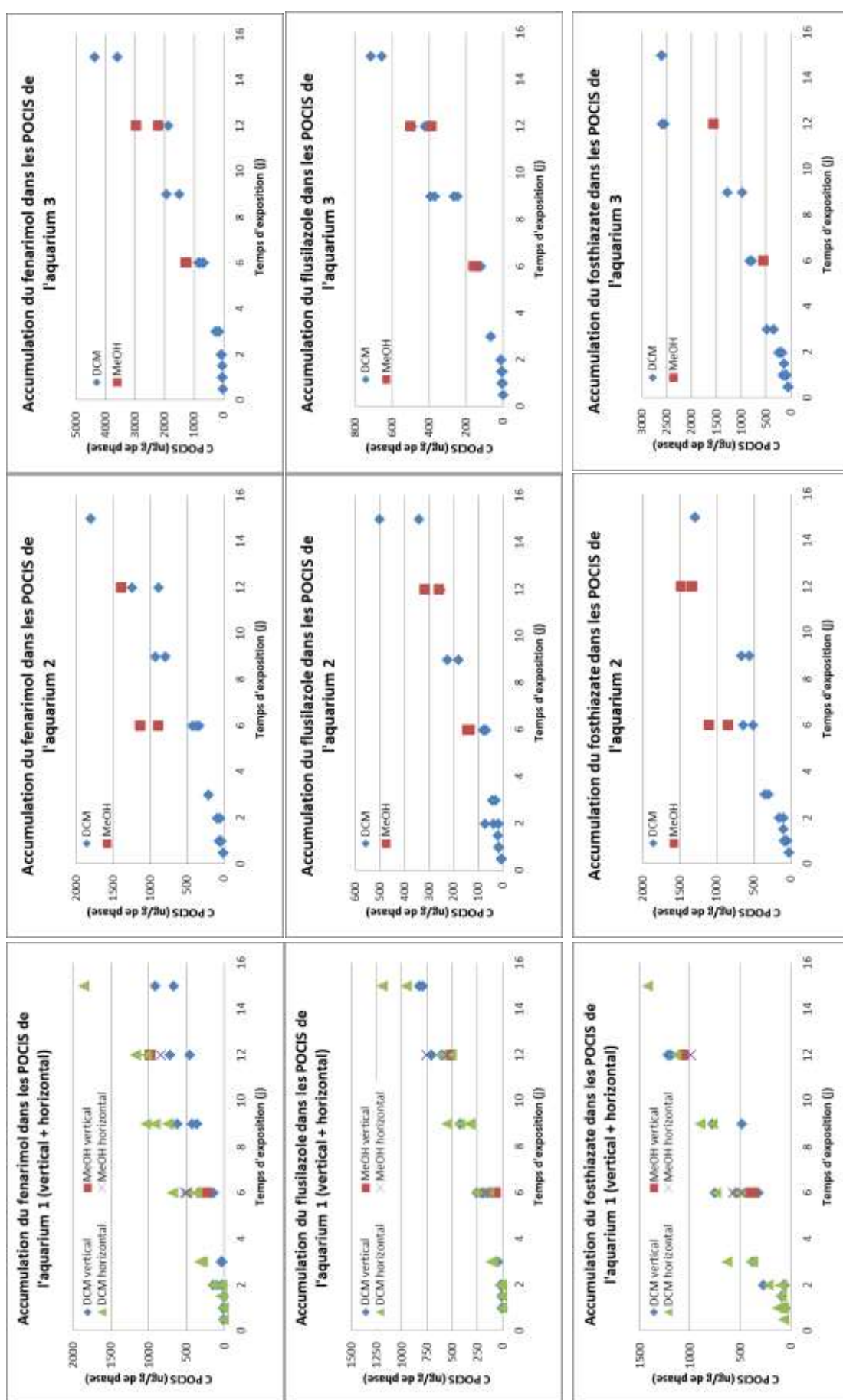
remise en eau des POCIS mis à sec

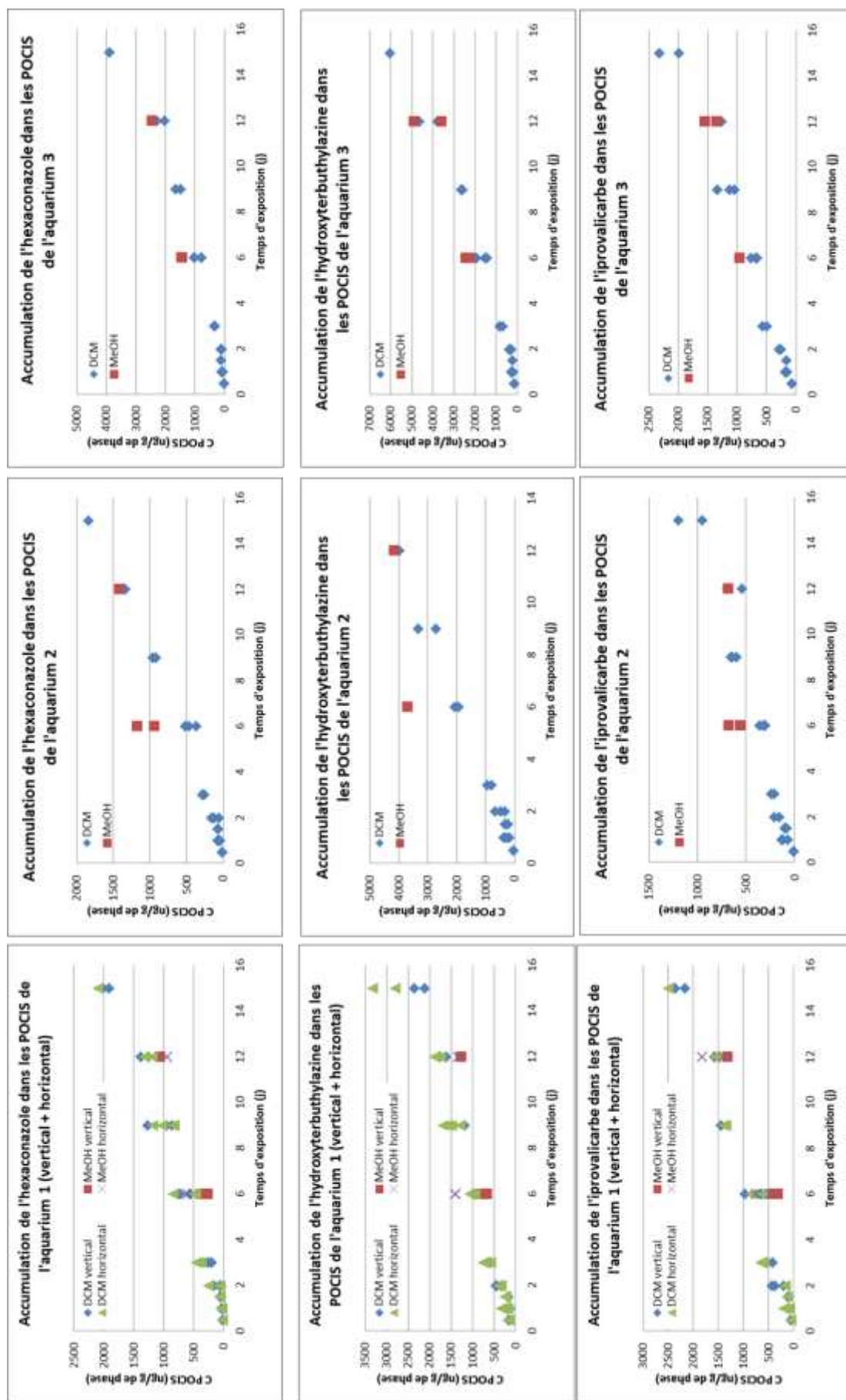
Annexe X : Profils d'accumulation des composés CALIPEST

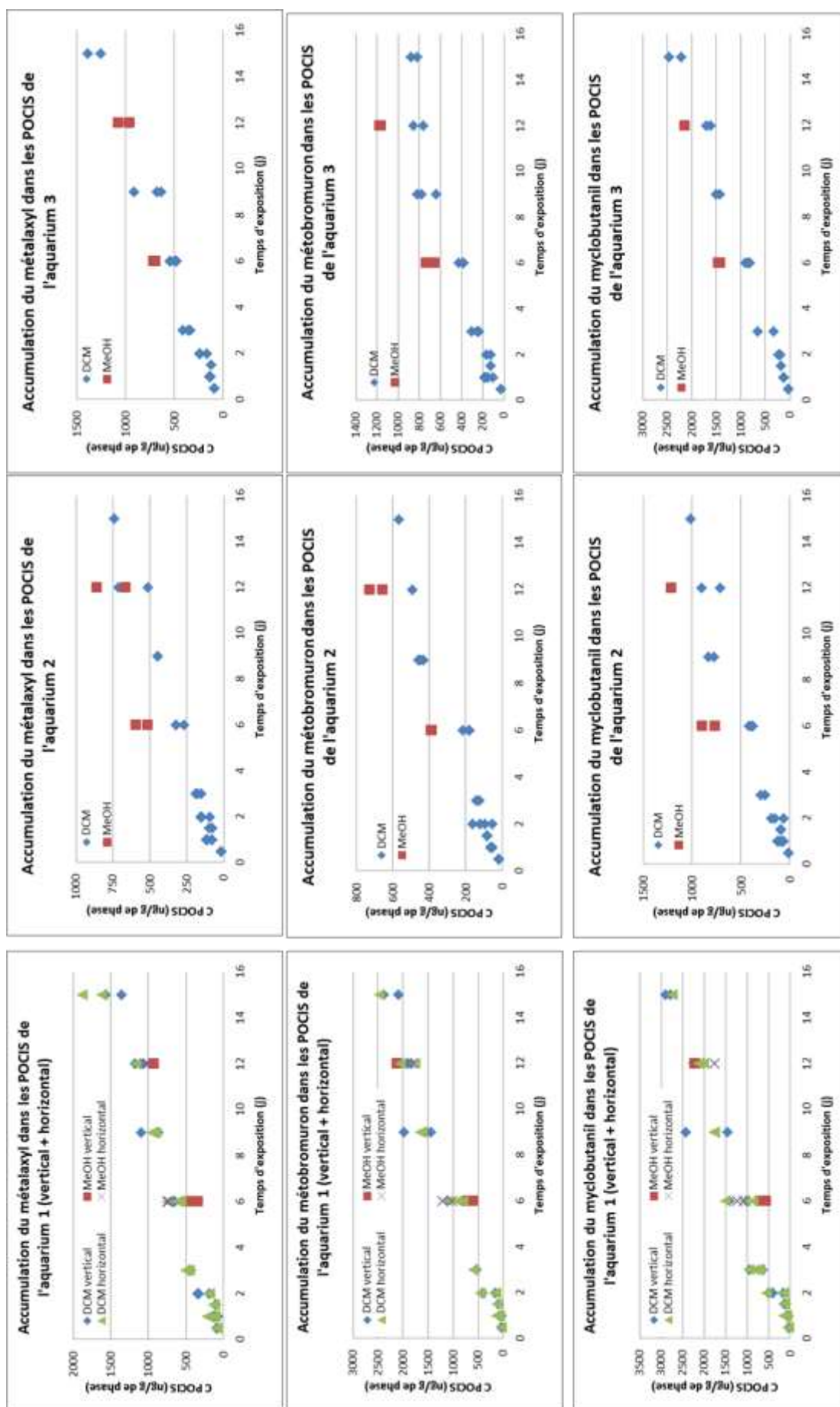


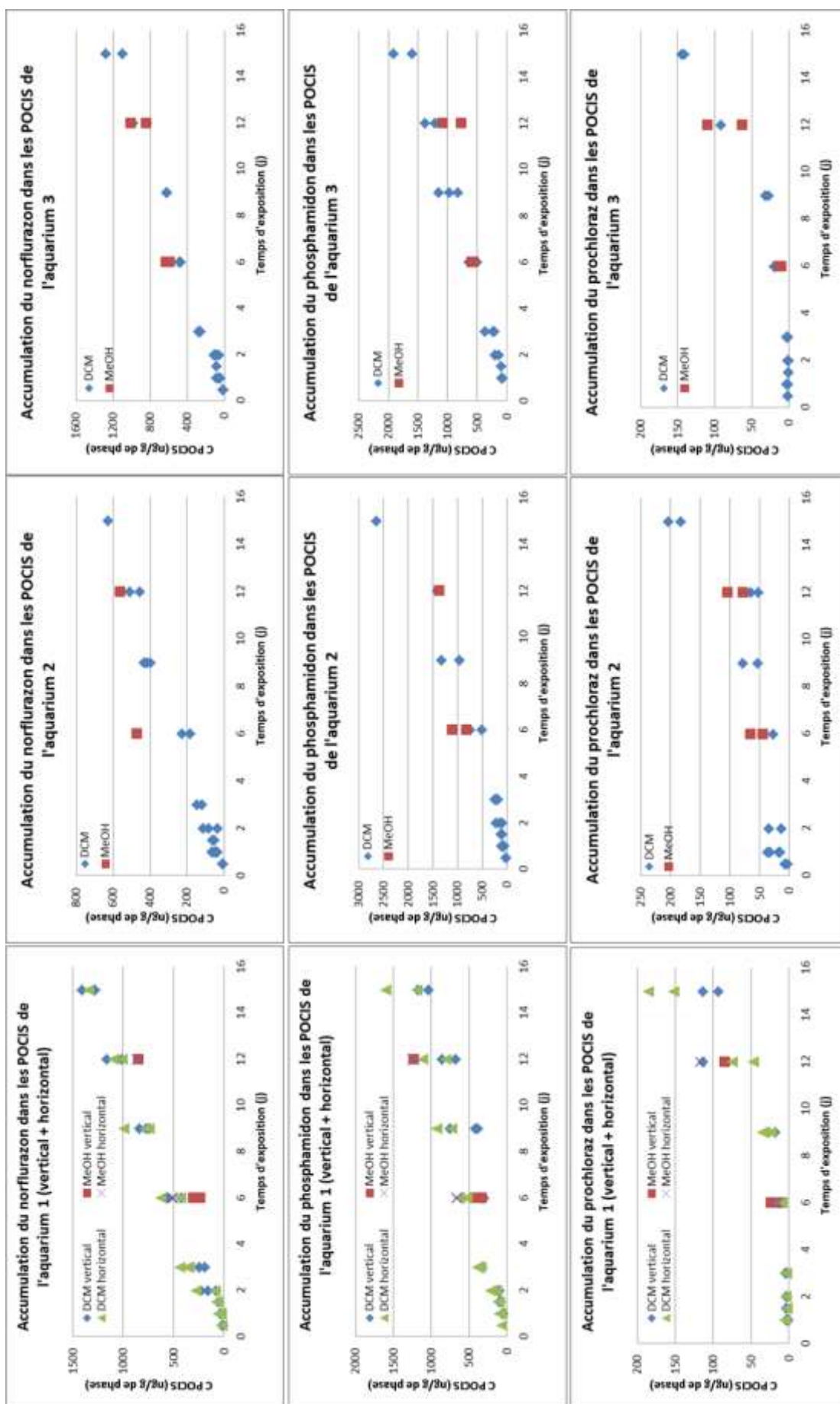


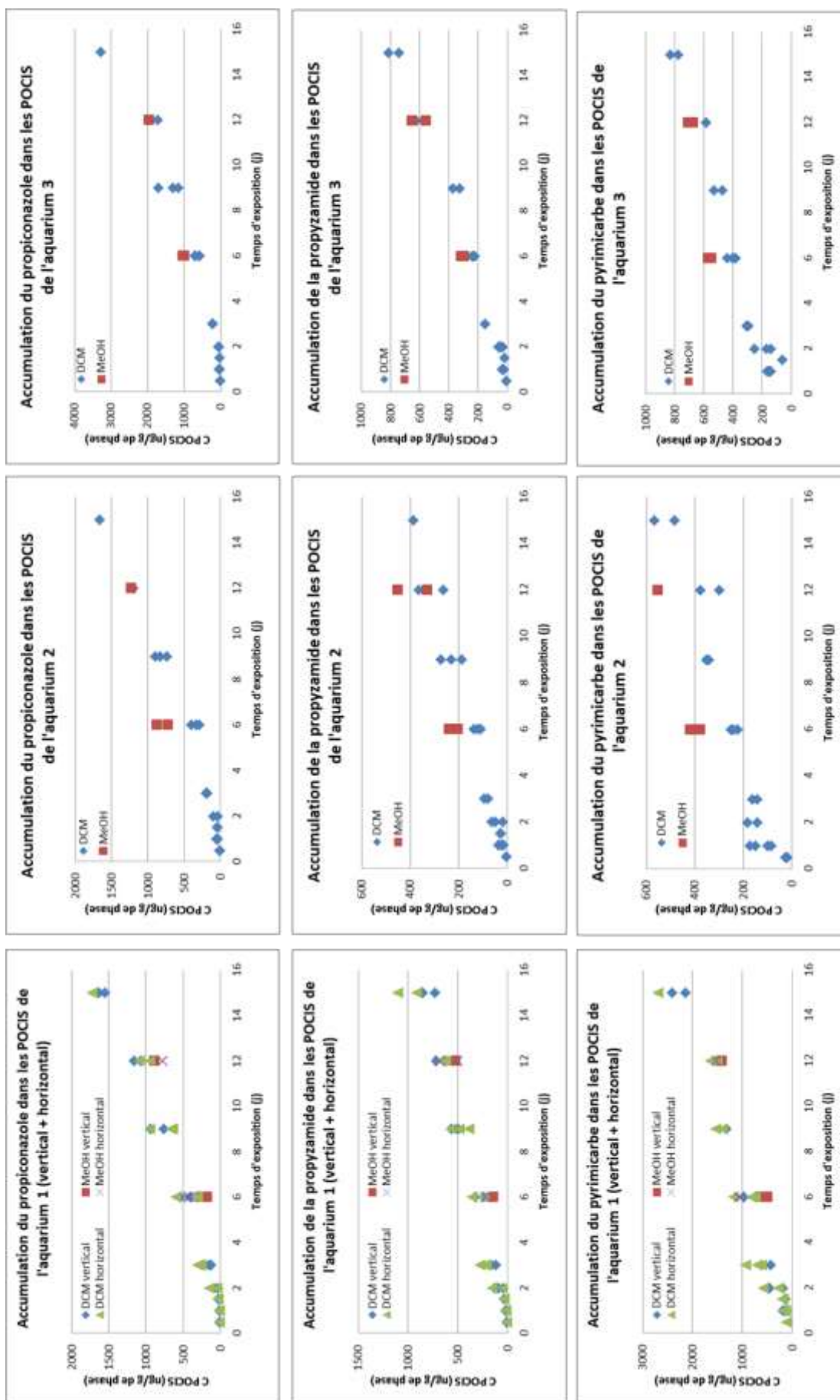


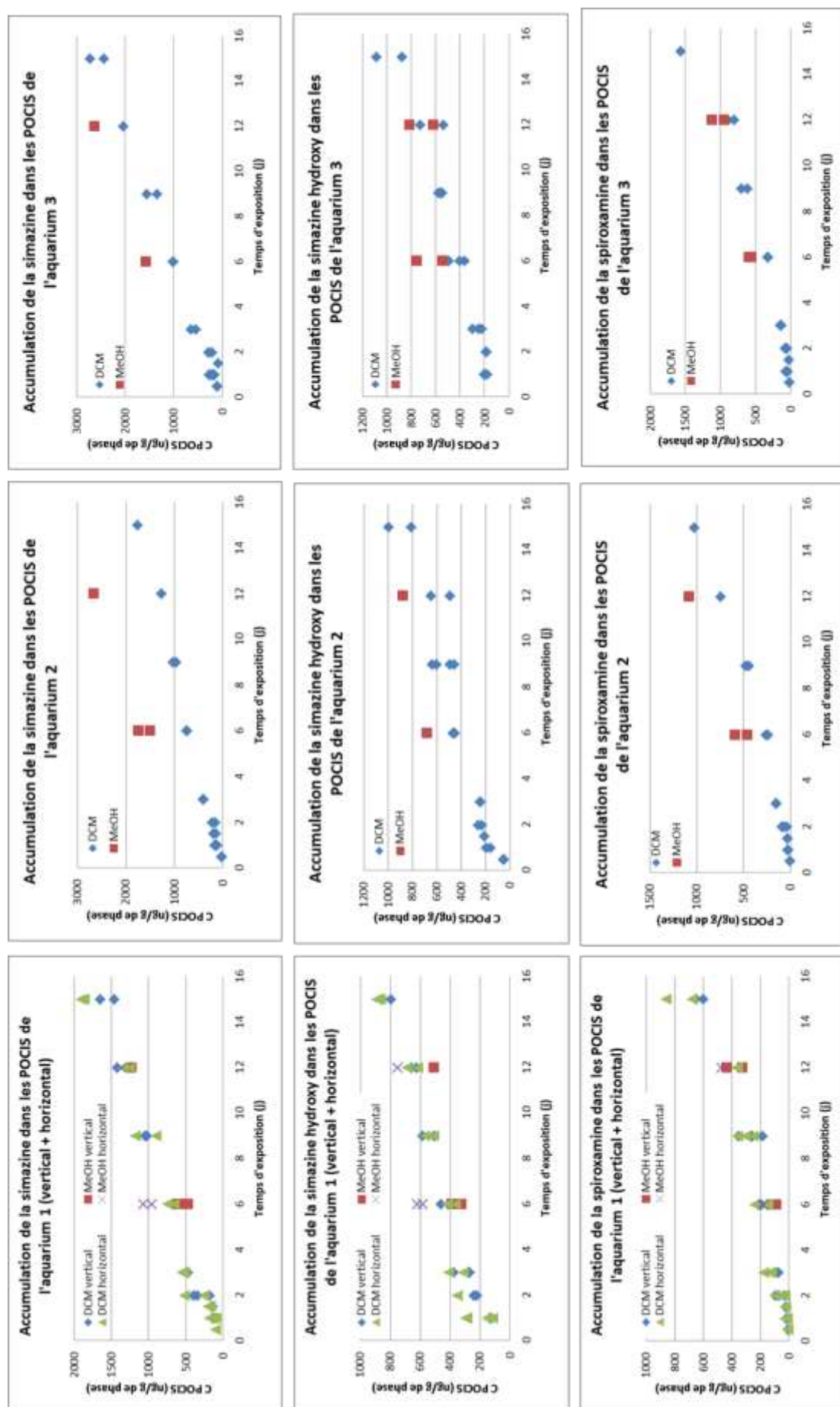


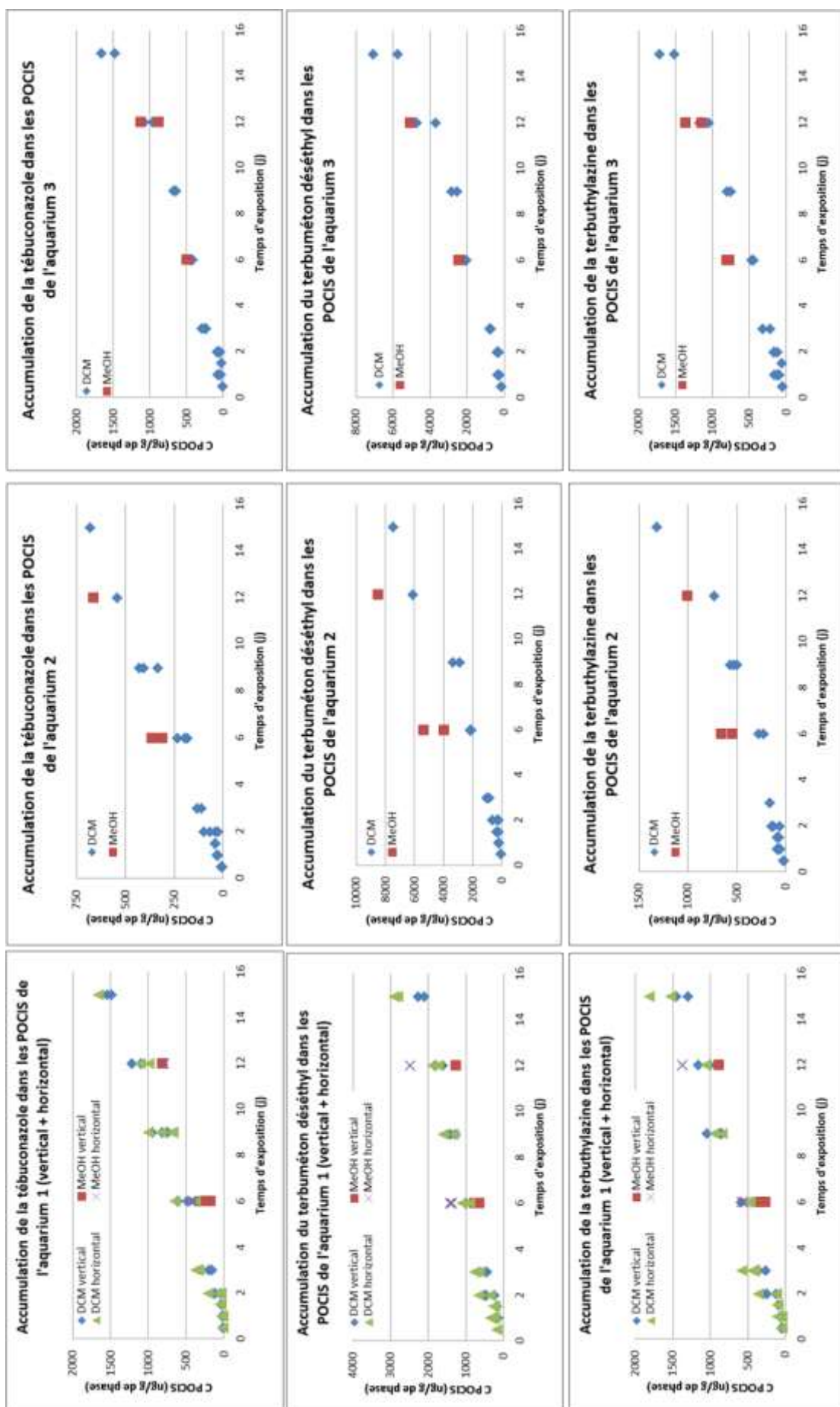


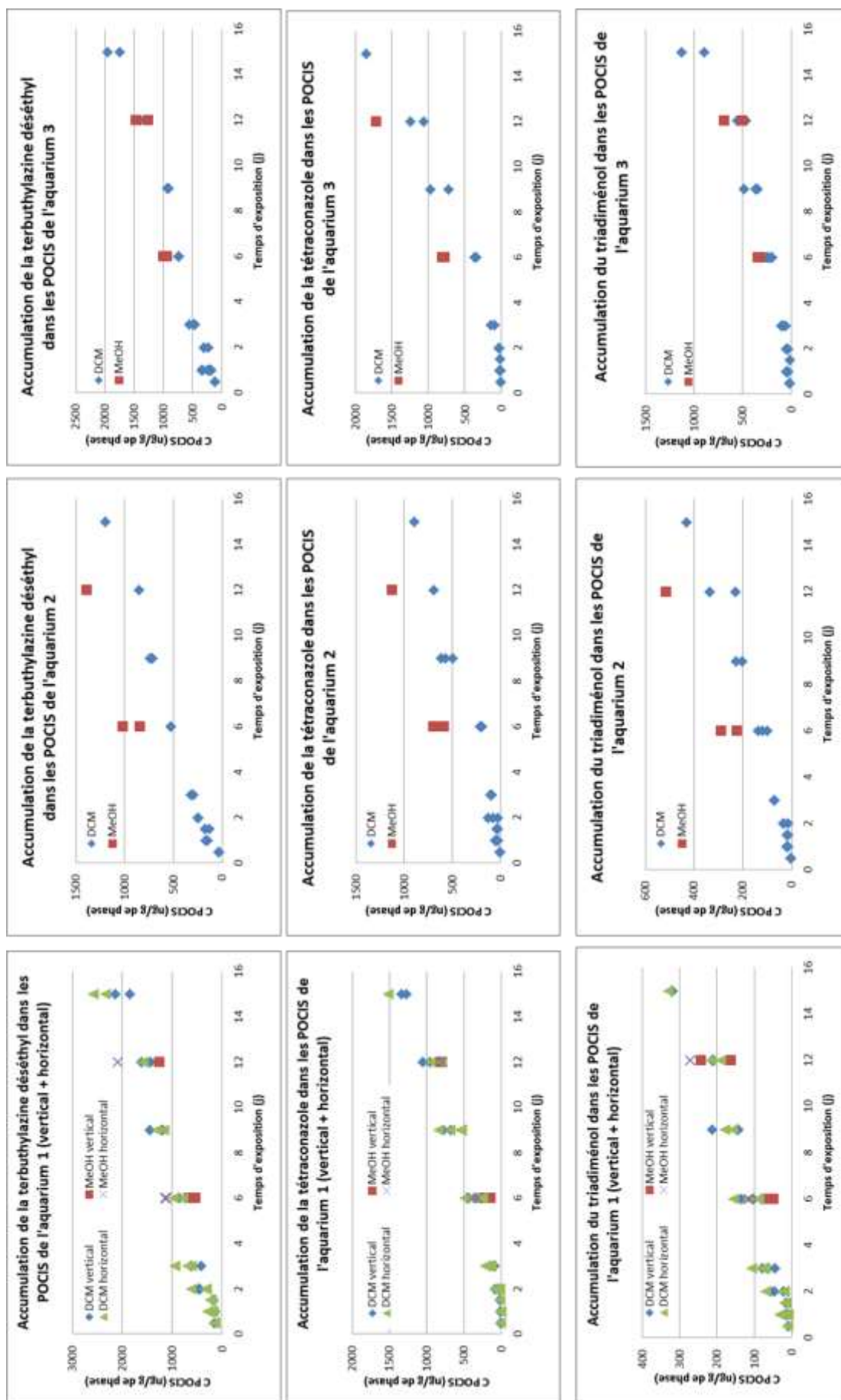




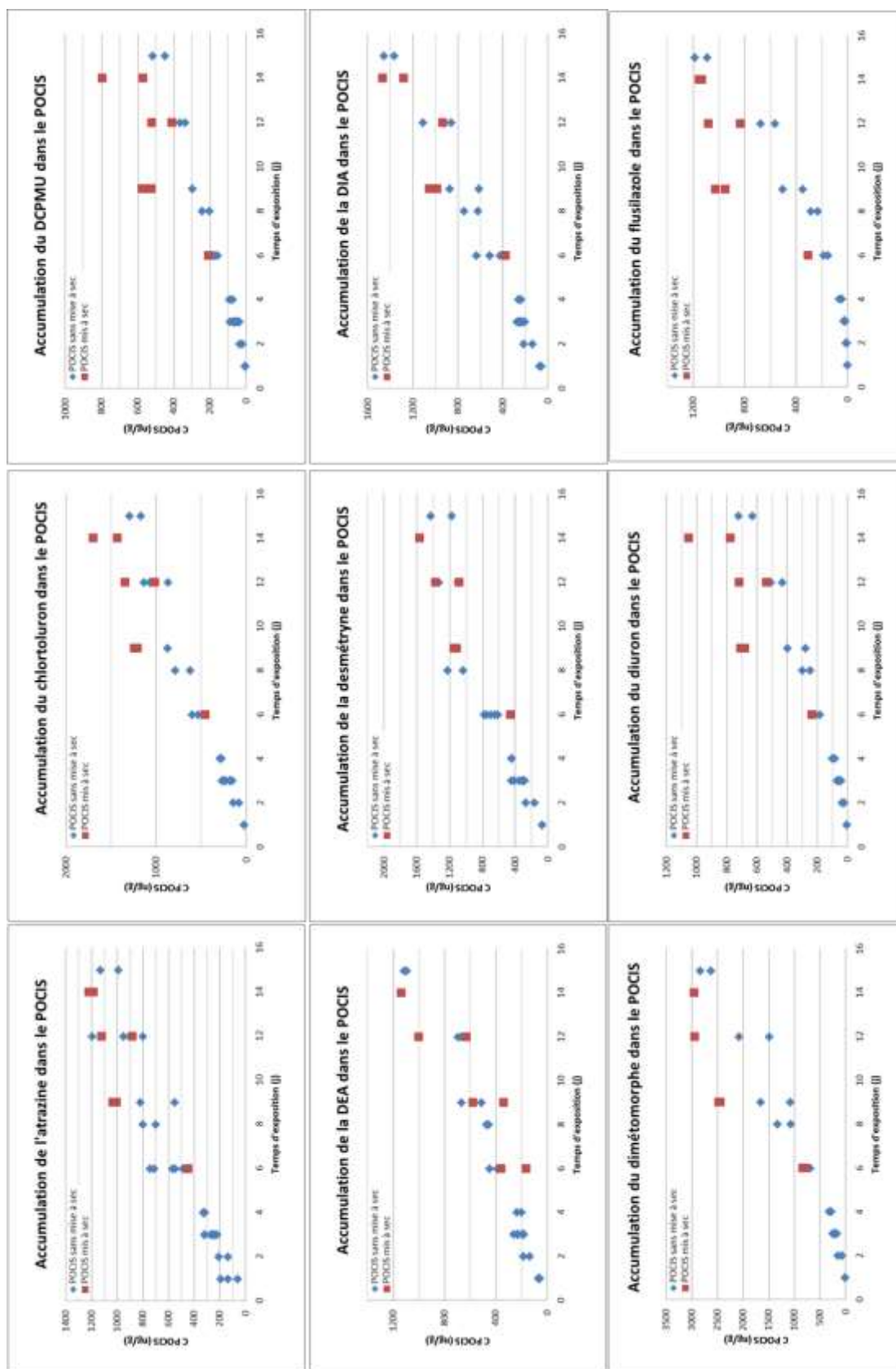


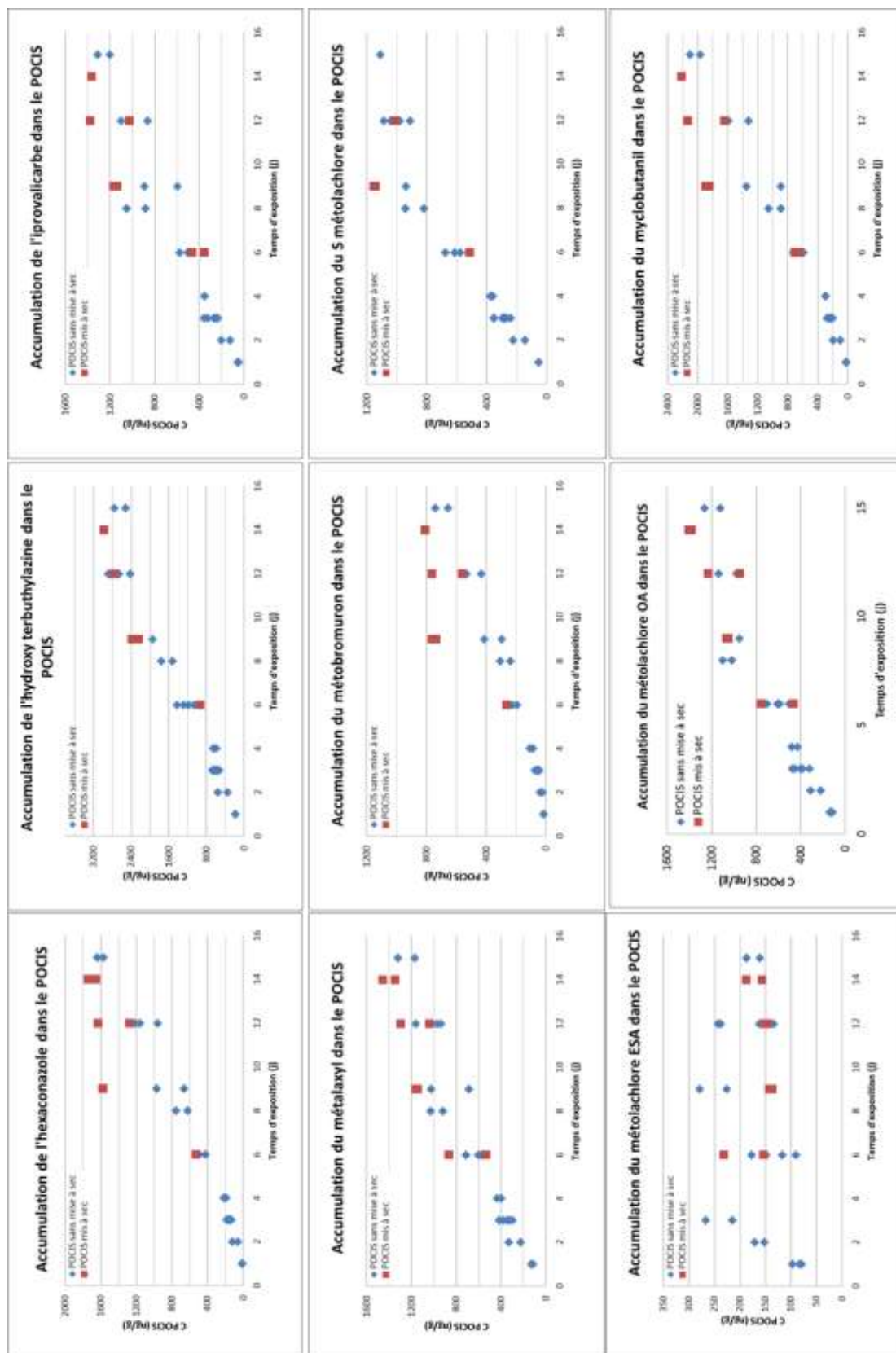


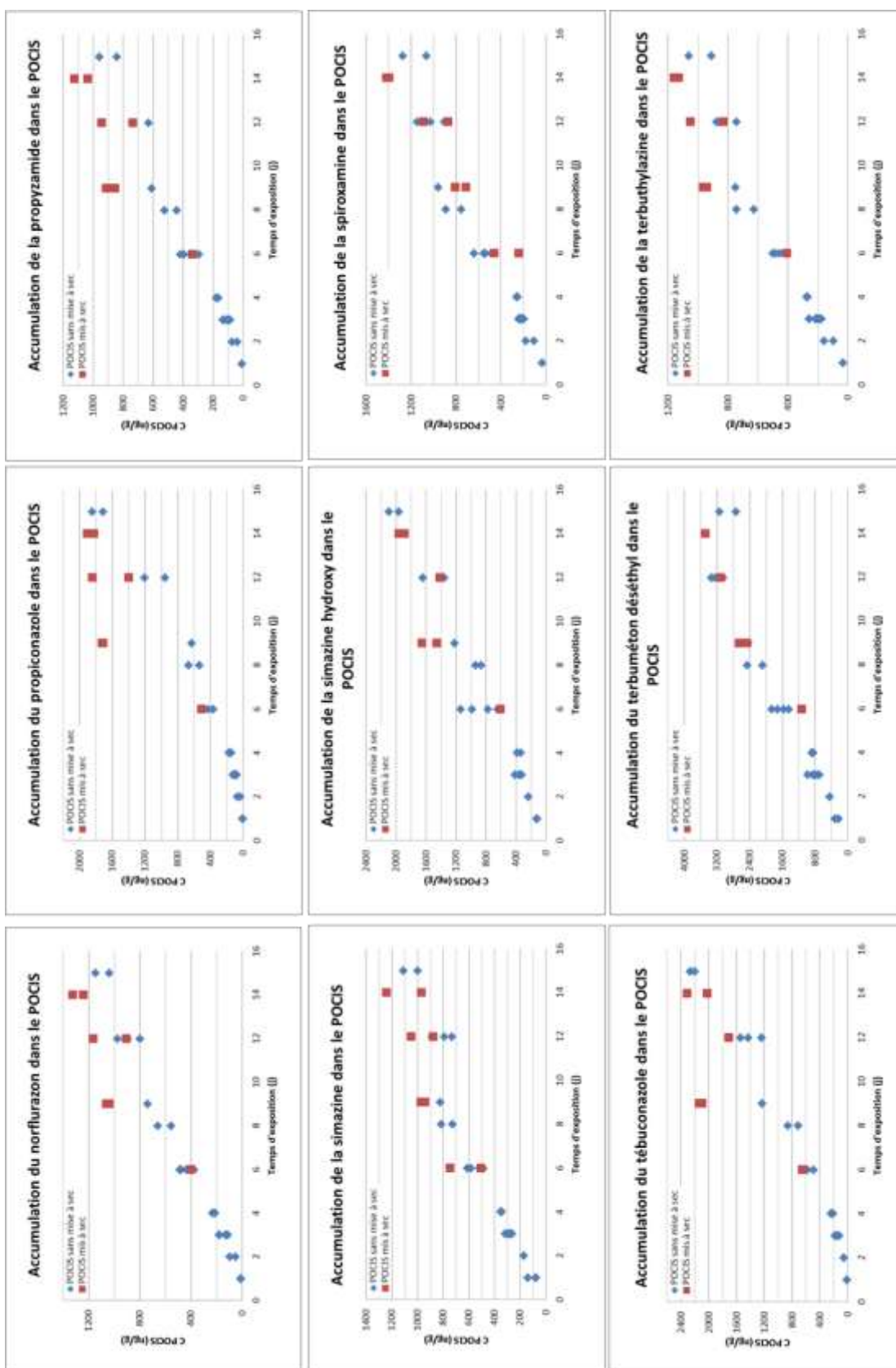


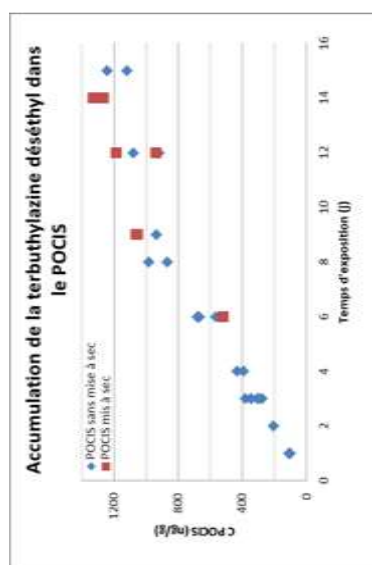
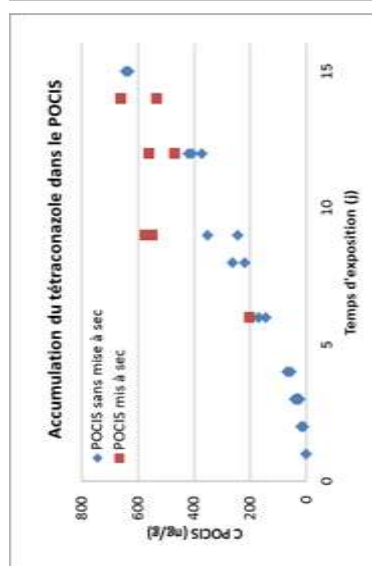
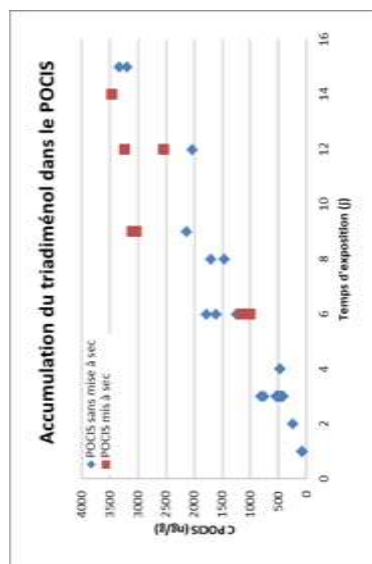


Annexe XI : Profils d'accumulation des composés CALSECHE





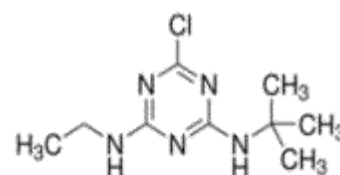




Annexe XII : Exemple de fiche molécule

TERBUTHYLAZINE

Usage : Herbicide
 Action : Inhibiteur de la photosynthèse
 N°CAS : 5915-41-3
Molécule interdite en 2004



Valeur limite dans les eaux destinées à la consommation humaine : 0,1 µg/L

Propriétés physico-chimiques et écotoxicologiques

Masse molaire : 229,7 g/mol	pKa : 2,0
log Kow : 3,21	Koc : 162-278 L/kg
Solubilité dans l'eau : 8,5 mg/L (à 20°C, pH7)	DT 50 > 40 jours
Constante de Henry : $4,1 \times 10^{-4}$ Pa.m ³ /mol	

Taux d'échantillonnage disponibles

Calibrations en laboratoire :

Référence	pH	Température	Matière organique	Agitation	Orientation du dispositif	Technique d'exposition	Autres caractéristiques	R _s (L/j)
Première étude		≈ 20°C		pompe immergée	horizontal	flux continu		0,42
					vertical			0,46
				pale 45 rpm	carrousel vertical			0,50
					holder			0,47
Deuxième étude				2 Pales 45 rpm	holder			0,20
Fauvelle (2012)	7,8	19-23°C	0,51 mg/L	pompe		statique		0,32
			0,913 mg/L	5-8 cm.s ⁻¹				0,30
Ibrahim et al. (2012)	≈ 8,3	≈ 21°C		carrousel / 10 rpm 0,115 m.s ⁻¹	carrousel Teflon	flux continu		0,16
Di Carro et al. (2014)		18°C		pompe 2 cm.s ⁻¹	horizontal	statique		0,18
				pompe 5,1 cm.s ⁻¹				0,14
				pompe 10,2 cm.s ⁻¹				0,14
				pompe 15,3 cm.s ⁻¹				0,17
Lissalde et al. (2011)	≈ 7,3	17°C		pompe / 2 - 3 cm.s ⁻¹	vertical	statique	CuSO ₄ pour limiter le biofouling	0,24
Mazzella et al. (2007)	≈ 7,4	17°C		pompe / 2 - 3 cm.s ⁻¹	vertical	statique	CuSO ₄ pour limiter le biofouling	0,25
Alvarez et al. (2007)				oui		statique		0,28
Belles et al. (2013)		19°C		pale 120 rpm	horizontal	flux continu		0,31
				agitation faible par barreau aimanté				0,19

Calibration *in situ* :

Référence	Lieu	Eau	Température	Agitation	Orientation du dispositif	R _s (L/j)
Ibrahim et al. (2013)	(Canal d'irrigation - Fleuve Rhône - Bellegard - Gard)	eau du fleuve	8,4°C en moyenne	2,6 cm.s ⁻¹	Cage (en filet)	0,06

Approche PRC : correction par la DIA D5